

Série A, n° 699

N° d'ordre :

725

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

Claudia SPIZZICHINO

PREMIÈRE THÈSE :

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TENSIONS DE VAPEUR ET DES
CHALEURS DE VAPORISATION DES ACIDES GRAS, ESTERS MÉTHY-
LIQUES ET ALCOOLS GRAS SOUS DES PRESSIONS INFÉRIEURES A
1 mm DE MERCURE.**

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 Novembre 1955, devant la Commission d'examen

MM. G. CHAMPETIER *Président.*

J. J. TRILLAT	}	<i>Examineurs.</i>
H. BRUSSET		

Série A, n° 699

N° d'ordre :

725

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

Claudia SPIZZICHINO

PREMIÈRE THÈSE :

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TENSIONS DE VAPEUR ET DES
CHALEURS DE VAPORISATION DES ACIDES GRAS, ESTERS MÉTHY-
LIQUES ET ALCOOLS GRAS SOUS DES PRESSIONS INFÉRIEURES A
1 mm DE MERCURE.**

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 Novembre 1955, devant la Commission d'examen

MM. G. CHAMPETIER *Président.*

**J. J. TRILLAT
H. BRUSSET**

Examineurs.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	PETIT	T Biologie maritime
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique	QUENEY	T Météor. et dyn. atmosphérique
R. LEVY	T Physiologie comparée	GALLIEN	T Embryologie
FOCH	T Mécanique physique et Expér.	EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale	DE CUGNAC	Biologie végétale (P.C.B.)
DE BROGLIE	T Théories physiques	Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique
JOB	T Chimie générale	THELLIER	T Physique du globe
PRENANT	T Anatomie et Histol. Comparées	AUDUBERT	T Electrochimie
GARNIER	T Géométrie supérieure	L'HERITIER	T Génétique
PERES	T Mécanique des fluides et appl.	GRIVET	T Radioélectricité
LAUGIER	T Physiologie générale	PONCIN	T Mécanique des fluides
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	THIRY	T Mécanique appliquée
BARRABE	T Géol. struct. et Géol. appl.	DUBREIL	T Arith. et théor. des nombres
G. DARMOIS	T Calc. des prob. et Phys. Math.	QUELET	T Chimie organique
J. BOURCART	T Géogr. phys. et Géol. dynam.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
Mme JOLIO-CURIE	T Physique nucléaire et radio-activité.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
PLANTEFOL	T Botanique	CUVILLIER	T Géol. struct. et Géol. appliquée
CABANNES	T Recherches physiques	JUNG	T Pétrographie
GRASSE	T Evol. des êtres organisés	TRILLAT	T Chimie physique
PREVOST	T Chimie organique	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.)
BOULIGAND	T Applic. de l'analyse à la Géométrie	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste
CHAUDRON	T Chimie appliquée	VASSY	Physique de l'atmosphère
WYART	T Minéralogie	DESTOUCHES	Théories physiques
TEISSIER	T Zoologie	M. PRUVOST	T Géologie
MANGENOT	T Biologie végétale	AMIEL	T Chimie (P.C.B.)
P. AUGER	T Physique quantique et Relat.	HOCART	T Minéralogie
MONNIER	T Physiologie des fonctions	J.P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.)
PIVETEAU	T Géologie	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	MAY	Biologie animale (P.C.B.)
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	CHOQUET	T Calcul diff. et Intégral
LAFFITTE	T Chimie générale	FELDMANN	Biologie (P.C.B.)
FAVARD	T Mécanique générale	GUINIER	T Physique (P.C.B.)
COULOMB	T Physique du globe	JOST	T Biologie (P.C.B.)
Mlle COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.)	FORTET	T Calcul des probabilités
CHRETIEN	T Chimie minérale	SCHWARTZ	T Méth. Math. de la Physique
P. DRACH	T Zoologie	CHOUARD	T Physiologie végétale
KASTLER	T Physique	MALAVARD	T Aviation
EPHRUSSI	T Génétique	BRELOT	T Calcul différentiel
WURMSER	T Biol. physico-chimique	NORMANT	T Chimie (P.C.B.)
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.)	BENARD	Chimie (P.C.B.)
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.)	BUVAT	Botanique (E.N.S.)
LUCAS	T Physique	DUGUE	T Statistiques mathématiques
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	GELOSO	Chimie (S.P.C.N.)
ARNULF	T Optique appliquée	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
M. MORAND	T Physique	ULRICH	T Physiologie végétale
SOLEILLET	T Physique	MARECHAL	T Optique théorique et appliquée
FORTIER	T Mécan. expér. des fluides	KIRRMANN	T Théories chimiques
DANJON	T Astronomie	CHADEFAUD	Botanique
FROMAGEOT	T Chimie biologique	DESTRIAU	Physique (M.P.C.)
LAPORTE	T Phys. génér. et radioact.	Mlle	
JANET	T Méc. anal. et Méc. céleste	LE BRETON	Physiologie générale
		SALEM	Mathématiques générales
		ESCLANGON	T Physique (P.C.B.)
		LELONG	T Mathématiques générales

Secrétaire Général Ch. MONIER

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TENSIONS DE VAPEUR ET DES CHALEURS DE VAPORISATION DES ACIDES GRAS, ESTERS MÉTHYLIQUES ET ALCOOLS GRAS A DES PRESSIONS INFÉRIEURES A 1 mm DE MERCURE

par

Mlle Claudia SPIZZICHINO

Docteur ès Sciences

Dans le présent travail, on détermine avec précision les températures d'ébullition des acides, esters et alcools saturés de la série grasse (C_8 à C_{22}) pour des pressions comprises entre 1 mm et $1/1000^{\circ}$ de mm de mercure, données qui jusqu'ici manquaient dans la littérature et sont indispensables pour la pratique de la distillation moléculaire. A partir des résultats obtenus, on établit la formule liant la température d'ébullition à la pression de vapeur et on calcule les chaleurs de vaporisation.

INTRODUCTION

La pression de vapeur d'un corps pur, liquide ou solide, est la pression de la vapeur qui est en équilibre avec ce liquide ou ce solide à une température donnée.

Chaque liquide s'évapore à une température donnée jusqu'à ce que la pression de la vapeur atteigne une valeur caractéristique appelée sa « tension de vapeur ». Celle-ci est fixe pour chaque liquide à une température donnée et croît avec la température.

On a étudié pour chaque corps sa tension de vapeur en fonction de la température et tracé les courbes, pression de vapeur - température.

La connaissance de ces courbes est utile à la distillation : les tensions de vapeur permettent d'atteindre les points d'ébullition et la composition de la vapeur d'un mélange de deux substances.

Ceci donne la possibilité de tracer les courbes : composition du mélange en fonction de la température et de calculer éventuellement le nombre de plateaux théoriques d'une colonne permettant de séparer chaque constituant de ce mélange.

Enfin, les tensions de vapeur permettent de calculer les chaleurs de vaporisation à partir de l'équation de Clapeyron.

Pour certains corps de la chimie organique, acides gras, esters méthyliques de ces acides,

alcools gras, les tensions de vapeur sont bien connues à des pressions supérieures à 10^{-1} mm de Hg. En effet, la distillation de ces corps, opération courante, aussi bien au laboratoire que dans l'industrie, ne conduit pas à l'utilisation de pressions inférieures.

Le développement actuel de la distillation moléculaire exige une connaissance plus précise des courbes d'équilibre liquide-vapeur dans ce domaine de pression.

Jusqu'à ce jour, la littérature des corps gras n'a donné aucune valeur expérimentale pour des pressions inférieures à 10^{-1} mm de Hg.

Nous nous sommes donc attachés à déterminer les tensions de vapeur d'un certain nombre de corps dérivés des corps gras, à ces pressions.

HISTORIQUE

Nous n'avons recherché que les méthodes de détermination des tensions de vapeur pour des pressions inférieures à 1 mm.

1° TRAVAUX EFFECTUÉS SUR LES ACIDES GRAS ET LEURS ESTERS MÉTHYLIQUES

Deux séries de travaux ont donné des résultats jusqu'à 10^{-1} mm de Hg pour les esters méthyliques et 10^{-2} mm de Hg pour les acides gras.

Scott, Macmillan et Melvin [1] ont étudié les esters méthyliques. Ils utilisent un ballon à sur-

face large surmonté d'un réfrigérant. Ils mesurent la pression par une jauge de Mac Leod et un manomètre à huile. Pour déterminer la température d'équilibre, ils établissent la courbe : température en fonction du voltage appliqué au cordon de chauffage. Le palier de la courbe donne la température d'équilibre.

Par cette méthode, ces auteurs ont atteint les limites inférieures suivantes :

Esters méthyliques	Pressions mm Hg	Températures expérimentales ° C.	Températures calculées ° C.
Octanoate de méthyle (caprylate de méthyle)	0,747	33,69	33,76
Décanoate de méthyle (caprate de méthyle)	0,350 8	51,12	51,12
Dodécanoate de méthyle (laurate de méthyle)	0,132 6	63,17	63,16
Tétradécanoate de méthyle (myristate de méthyle)	0,209 8	91,25	91,18
Héxadécanoate de méthyle (palmitate de méthyle)	0,128 5	105,34	105,24
Octadécanoate de méthyle (stéarate de méthyle)	0,134 9	125,61	125,77

Pour les pressions inférieures, il y aurait une perte de charge trop grande entre la pression de vapeur au-dessus du liquide et la pression mesurée à la jauge de Mac Leod.

Les auteurs ont appliqué à leurs courbes de tensions de vapeur l'équation d'Antoine [25] :

$$\log p = A + \frac{B}{T + C}$$

p étant la pression; T la température absolue; A , B , C des constantes.

Ils ont ainsi pu vérifier par le calcul leurs résultats expérimentaux.

Jantzen et Erdmann [2] ont étudié les acides gras.

La vapeur produite est entraînée par un courant de gaz inerte. La pression de vapeur est déduite du volume de gaz entraîné et de la variation de poids de l'échantillon.

Le rapport de la pression de vapeur à la pression totale est le même que celui du volume de vapeur au volume total (gaz inerte + vapeur) : loi de Dalton.

Mais on ne peut atteindre que 10^{-2} mm de Hg car le volume de gaz inerte est trop grand et la substance est en trop petite quantité. D'autre part, il est nécessaire de vérifier les caractéristiques des acides restants.

Les auteurs n'ont pas fait des mesures systématiques aux basses pressions. Ils ont donné les résultats suivants :

Acides	Pressions mm Hg	Températures expérimentales ° C.
Tétradécanoïque (Myristique)	0,027	99,7
Héxadécanoïque (Palmitique)	0,006 6	99,6
Octadécanoïque (Stéarique)	0,013 3	120,6
Docosanoïque (Béhénique)	0,024	156,3

A partir de leurs mesures, ils ont établi l'équation de la courbes des tensions de vapeur. Pour l'acide myristique, ils ont :

$$\log p = -\frac{8358,9}{T} + 70,1942 - 19,20 \log T$$

p étant la pression et T la température absolue.

Ils ont ainsi pu extrapoler leurs résultats jusqu'à des pressions de 10^{-5} mm de Hg.

2° MÉTHODES PERMETTANT DE DÉTERMINER LES TENSIONS DE VAPEUR SOUS BASSES PRESSIONS

a) MÉTHODES D'HICKMANN

Les premières mesures [3] furent faites dans un bouilleur chauffé par une résistance; la pression mesurée par un manomètre à huile pouvait atteindre 10^{-2} à 10^{-1} mm de Hg; à des pressions inférieures, les mesures étaient faussées par l'interdiffusion de la vapeur et du gaz résiduel.

L'appareil fut modifié par Hickmann, Hecker et Embree [4]. Le bouilleur est en communication par un tube latéral large percé d'un orifice de diamètre connu, avec un condenseur dans l'axe duquel peut se mouvoir un pendule composé d'un fil et d'un disque. A l'équilibre, avant toute mesure, le disque s'appuie sur le trou. Quand le liquide est en ébullition, la vapeur s'échappe par l'orifice et vient pousser le disque. L'appareil tout entier peut être tourné de façon à ramener le disque en contact avec le trou. L'angle d'inclinaison de l'appareil est mesuré sur un cadran gradué solidaire de celui-ci. Il permet de déterminer la force de poussée. Connaissant celle-ci et le poids du disque, on peut en déduire la tension de la vapeur.

Tout l'appareil est plongé dans un bain à température constante.

Verhock et Marshall [5] modifièrent l'appareil en lui adjoignant un tube de condensation qui, en retenant la vapeur, permet d'éliminer la contre-pression possible sur l'autre face du disque. D'autre part, une résistance intérieure peut chauffer le disque et éviter ainsi que le liquide ne s'y condense.

Les auteurs ont mesuré les tensions de vapeur d'un certain nombre de corps : phtalate de dibutyle et sebacate de dibenzyle, par exemple, de 5×10^{-4} à 10^{-1} mm de Hg.

b) MÉTHODES BASÉES SUR L'EMPLOI DE LA JAUGE DE MAC LEOD

Menzies [6] met en communication une chambre liquide-vapeur avec une jauge de MacLeod. L'ensemble est placé dans un bain thermostatique. Le système est chargé par un gaz inerte.

Une relation tenant compte de la loi de Dalton et de la loi des gaz parfaits, permet de calculer les tensions de vapeur.

L'auteur a mesuré les tensions de vapeur de l'anhydride phtalique de 0,3 à 20 mm de Hg.

c) MÉTHODES BASÉES SUR L'EFFUSION A TRAVERS UN ORIFICE

Dans la méthode de Knudsen [7, 8], la substance diffuse à travers un trou de diamètre connu et on détermine à une température donnée la perte de poids pendant un temps donné.

Swan et Mack [9] étudièrent par cette méthode des composés organiques sous des pressions allant de 10^{-3} à 0,2 mm de Hg.

Pour déterminer la perte de poids, il faut ouvrir l'appareil, ce qui conduit à des mesures discontinues.

Pour remédier à cet inconvénient, Small, et Coway [10] utilisent une coupe percée d'un trou, suspendue à un fil en acier calibré et déterminent la perte de poids en suivant au cathétomètre la contraction du fil en spirale.

D'autres auteurs ont employé des balances pouvant travailler sous vide, dans un espace restreint :

Ubbeholde [11] et Volmer [12] se servent d'une balance de torsion à fibre de quartz.

Balson [13] a pu ainsi mesurer des pressions de l'ordre de 2×10^{-5} mm de Hg de substances organiques comme la chloroacétophénone, le thymol, etc.

Ces méthodes donnent d'excellents résultats mais exigent un matériel en verre difficile à manipuler.

d) MÉTHODE DE KAPFF ET JACOBS [14]

Elle permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-8} mm de Hg.

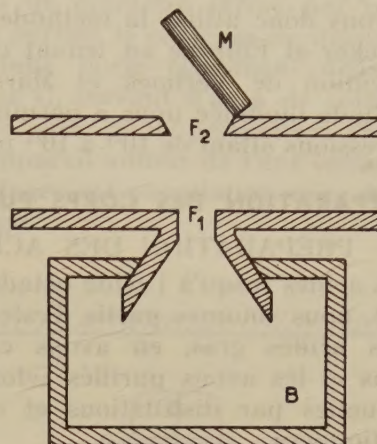


Fig. 1

Les molécules s'évaporant du bouilleur, passent par la première fente, puis par la deuxième et viennent se condenser sur le miroir. La pression dans l'appareil doit être assez basse pour que toutes les molécules quittant le bouilleur puissent se condenser sur le miroir.

3° TABLEAU RÉCAPITULATIF DONNANT POUR CHAQUE MÉTHODE LE DOMAINE DE PRESSION A LAQUELLE ELLE PEUT ÊTRE UTILISÉE

Méthodes	Domaine de pressions en mm de Hg	
	P supérieure	P inférieure
Scott, Macmillan,	-	10^{-1}
Melvin, Jantzen	1	10^{-2}
Hickmann	10^{-1}	10^{-4}
Hickmann, Hecker, et Embree	10^{-1}	$7 \cdot 10^{-4}$
Menzies	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Knudsen	$2 \cdot 10^{-1}$	10^{-5}
Balsen	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Kapff, Jacobs	10^{-3}	10^{-8}

Ce tableau nous montre que, pour le domaine de pression qui nous intéresse (10^{-1} à 10^{-4} mm de Hg), nous pouvons employer trois méthodes :

- celle d'Hickmann, Hecker et Embree;
- celle de Menzies;
- celle de Knudsen modifiée par Balsen.

La méthode de Menzies demande pour atteindre la pression des calculs assez longs. D'autre

part, Balson [13], par cette méthode, obtint des résultats entachés de 25 % d'erreurs.

La méthode de Knudsen modifiée par Balson exige un appareillage en verre très délicat.

Nous avons donc utilisé la méthode de Hickmann, Hecker et Embree en tenant compte de la modification de Verhoek et Marshall [5]. Cette méthode modifiée nous a permis d'atteindre des pressions allant de 10^{-1} à 10^{-4} mm de Hg.

PRÉPARATION DES CORPS PURS

A. — PRÉPARATION DES ACIDES

Pour les acides jusqu'à l'acide octadécanoïque (stéarique), nous sommes partis d'esters méthyliques des acides gras, en avons extrait les acides gras et les avons purifiés selon les méthodes usuelles par distillations et cristallisations fractionnées.

Les *acides docosanoïque et eïcosanoïque* nous ont été fournis par M. A. Daguerre qui les a préparés à l'état très pur pour d'autres travaux. Leurs tensions de vapeur ont été établies en supplément de la série normale.

L'*acide docosanoïque* ou béhénique est préparé par hydrogénation de l'acide érucique en présence de formiate de nickel, sous une pression initiale de 80 atmosphères et à 180° . L'acide érucique a été lui-même obtenu à partir de l'huile de colza [20]. Par hydrogénation de l'acide érucique, puis par cristallisation dans l'acétone, on obtient un acide béhénique de point de solidification $79^{\circ}7$.

L'*acide eïcosanoïque* ou arachidique est obtenu par synthèse malonique à partir de l'alcool stéarylique avec passage intermédiaire par l'iode [21].

Nous avons obtenu des acides gras ayant les caractéristiques suivantes :

Acides	Indice d'acide		Point solidification	
	trouvé	calculé	trouvé	connu
Docosanoïque	164,5	164,7	79,7	79,7 [22]
Eicosanoïque	179,5	179,5	74,1	74,4 [22]
Octadécanoïque	197,3	197,2	68,7	68,6 [19]
Hexadécanoïque	219	219,8	61,9	61,9 [19]
Tétradécanoïque	245	245,7	53,9	53,4 [19]
Dodécanoïque	280	280,1	43,3	43,3 [26]
Décanoïque	325,5	325,7	30,8	31,2 [26]
Octanoïque	389	389	16,1	16,3 [18]

B. — PRÉPARATION DES ESTERS MÉTHYLIQUES

Le produit de départ est un ester méthylique impur à 90 % environ qui est purifié par les

méthodes usuelles de distillation et de cristallisation fractionnées.

On obtient ainsi des produits ayant les caractéristiques suivantes :

Esters méthyliques	Points de solidification		Indices de réfraction	
	trouvé	connu [1]	trouvé	connu [24]
Octadécanoate de méthyle	37,4	36,9	1,4363(40°C)	1,4362(40°C)
Hexadécanoate de méthyle	28,7	29,27	1,4327(40°C)	1,4330(40°C)
Tétradécanoate de méthyle	17,9	17,86	1,4351(25°C)	1,4350(25°C)
Dodécanoate de méthyle	4,9	4,8	1,4301(25°C)	1,4298(25°C)

Le décanoate et l'octanoate de méthyle n'ont pas été préparés : leurs températures d'ébullition sont trop basses pour être mesurées.

C. — PRÉPARATION DES ALCOOLS GRAS

Le produit de départ est un alcool impur à 90 % environ. L'octadécanol et l'hexadécanol ont été cristallisés jusqu'à obtention d'un indice d'iode nul (afin d'éliminer les produits oléiques), puis distillés.

Alcools	Points de solidification		Indice de réfraction	
	trouvé	connu [23]	trouvé n_D^{60}	connu [30] n_D^{60}
Octadécanol	57,8	57,98	1,4390	1,4390
Hexadécanol	49,5	49,62	1,4363	1,4364
Tétradécanol	38,3	38,26	1,4330	
Dodécanol	23,8	23,95	1,4281	1,4282
Décanol	6,9	6,88	1,4370(20°C)	1,4372(20°C)

L'octanol a des températures d'ébullition trop basses pour être mesurées.

Les indices ont été mesurés suivant les normes de l'A.F.N.O.R.

Les points de solidification sont pris dans de petits tubes à essai placés dans un appareil permettant une agitation lente de la substance et du bain chauffant de façon à réaliser un chauffage progressif et à éviter la surfusion [19].

APPAREIL ET MONTAGE

Nous avons utilisé un appareil dont le principe est basé sur celui d'Hickmann, Hecker et Embree en tenant compte de la modification de Verhoek et Marshall.

Nous avons été conduits à modifier l'appareil au départ et à lui faire subir au cours de nos mesures des améliorations portant principalement sur les points suivants :

- suspension;
- chauffage;
- mesure de l'angle de déviation.

L'appareil définitif peut être décrit comme suit et les schémas et photographies jointes aideront à le représenter.

A. — APPAREIL

L'appareil en verre Pyrex comprend essentiellement trois parties :

1° LE BOUILLEUR B

de 100 cm³ environ, contient le liquide en équilibre avec sa vapeur. Il est relié par un tube latéral A de 5 cm de diamètre au reste de l'appareil où se fait la mesure de la pression, puis la condensation de la vapeur.

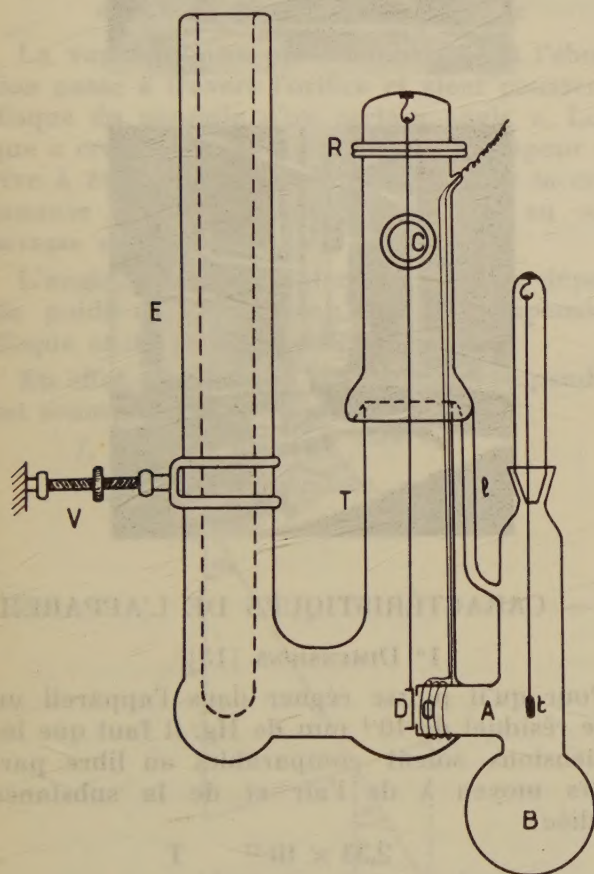


FIG. 2

2° L'ENSEMBLE DE MESURE

Le tube latéral est percé d'un orifice plan O de diamètre exactement connu devant lequel se déplace un disque pendule D de poids connu suspendu par un fil de nylon de 0,12 mm de diamètre et de 360 mm de longueur.

Le disque a été choisi en duralumin pour résister à la corrosion sous l'action des acides

gras. Pour le maintenir plat et pour le renforcer, on lui adjoint une couronne.

Le pendule oscille à l'intérieur d'un tube T de 50 mm de diamètre fermé par un rodage plat R qui permet le centrage du disque face au trou. Ce tube porte également deux rodages horizontaux C, servant d'axes de rotation, placés de telle sorte qu'ils permettent l'inclinaison de tout l'appareil autour de l'axe commun. L'un de ces rodages est en relation avec le système de pompage.

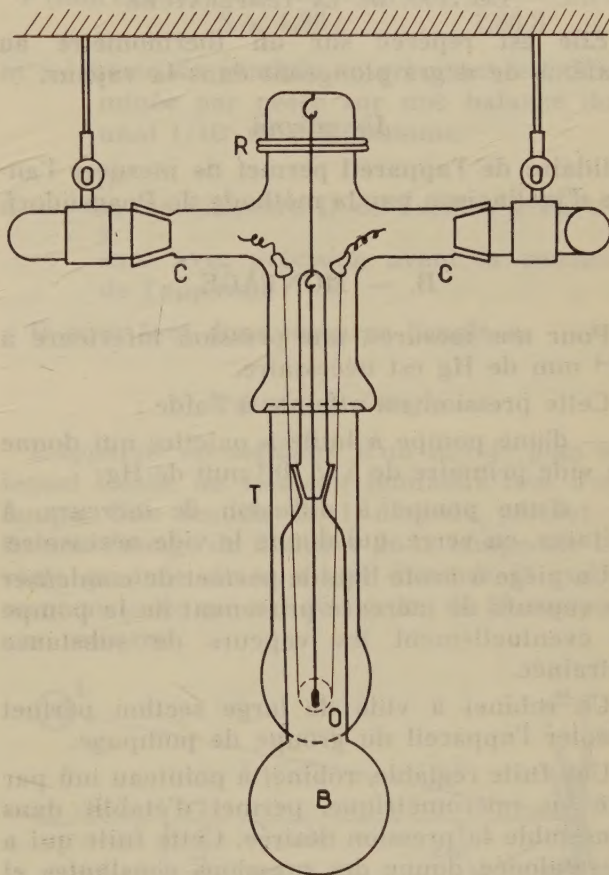


FIG. 3

D'autre part, un tube latéral 1 le relie au bouilleur et permet de maintenir l'équilibre des pressions.

3° UN CONDENSEUR E

à azote liquide permet d'éviter toute contrepression sur la deuxième face du disque.

Une vis à double pas V permet d'incliner l'appareil autour de son axe de rotation.

CHAUFFAGE

Le liquide est maintenu à l'ébullition par un chauffe-ballon électrique de 150 watts. Il est surmonté d'un cordon chauffant de 200 ohms. Enfin, une résistance interne de 30 ohms permet de chauffer le disque et d'éviter toute condensation des vapeurs qui le ferait adhérer au verre et fausserait les mesures. Cette résistance ne doit pas être portée au rouge. Tous ces systèmes de chauffage sont alimentés par l'intermédiaire de régulateurs ou d'autotransformateurs.

LECTURE DE LA TEMPÉRATURE

Elle est repérée sur un thermomètre au dixième de degré plongeant dans la vapeur.

UN MIROIR

solidaire de l'appareil permet de mesurer l'angle d'inclinaison par la méthode de Pogendorf.

B. — MONTAGE

Pour nos mesures, une pression inférieure à 10^{-4} mm de Hg est nécessaire.

Cette pression est atteinte à l'aide :

— d'une pompe à huile à palettes qui donne un vide primaire de 5×10^{-2} mm de Hg;

— d'une pompe à diffusion de mercure, à 2 étages, en verre, qui donne le vide nécessaire.

Un piège à azote liquide permet de condenser les vapeurs de mercure provenant de la pompe et éventuellement les vapeurs de substance entraînée.

Un robinet à vide de large section permet d'isoler l'appareil du groupe de pompage.

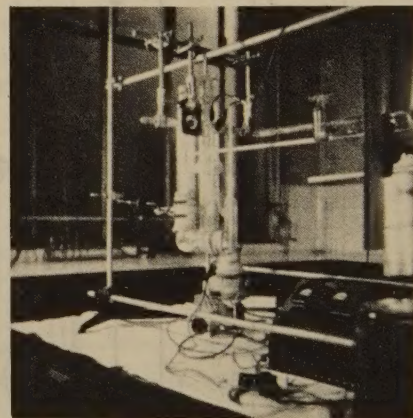
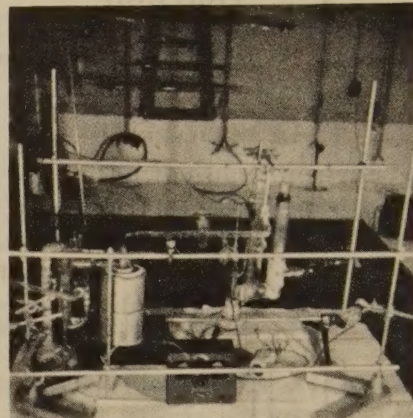
Une fuite réglable, robinet à pointeau mû par une vis micrométrique, permet d'établir dans l'ensemble la pression désirée. Cette fuite qui a été étalonnée donne des pressions constantes et reproductibles.

Pour connaître l'ordre de grandeur de la pression régnant dans l'appareil, nous avons utilisé une jauge de Pirani qui permet une lecture continue de la pression. Cette jauge est branchée sur la canalisation reliant le groupe de pompage à l'appareil proprement dit.

Tout ce montage a été réalisé en verre Pyrex et les différentes parties sont soudées entre elles.

La fuite réglable et la jauge sont reliées à l'appareil par des joints torriques en buna.

Les différentes canalisations ont un diamètre intérieur de 15 mm : ceci permet d'atteindre rapidement une pression de 10^{-4} mm de Hg.



C. — CARACTÉRISTIQUES DE L'APPAREIL

1° DIMENSIONS [15]

Pour qu'il puisse régner dans l'appareil un vide résiduel de 10^{-4} mm de Hg, il faut que les dimensions soient comparables au libre parcours moyen λ de l'air et de la substance étudiée :

$$\lambda = \frac{2,33 \times 10^{-17}}{\delta^2} \times \frac{T}{P}$$

δ = diamètre moyen de la molécule en angströms, supposée sphérique;

T = température absolue;

P = pression en microns de mercure.

Pour l'air sous 10^{-4} mm de Hg et à 50° , le libre parcours moyen est de 5,09 cm.

Les substances que nous étudions ont des poids moléculaires moyens qui varient de 144 gr

(pour l'acide octanoïque) à 340 gr (pour l'acide docosanoïque), soit 5 à 12 fois le poids moléculaire moyen de l'air.

Nous pouvons donc dire que le diamètre moyen des molécules grasses est certainement plusieurs fois plus élevé que celui de l'air, donc que leur libre parcours moyen est très inférieur à la valeur du libre parcours moyen correspondant de l'air, aux températures des expériences.

Dans ces conditions, les dimensions de l'appareil sont compatibles avec cet ordre de grandeur.

2° DÉTERMINATION DE LA PRESSION

a) Etablissement de la formule

La vapeur émise par la substance à l'ébullition passe à travers l'orifice et vient pousser le disque du pendule d'un certain angle α . Lorsque α croît, la force pressante de la vapeur arrive à être exactement compensée par la composante de la pesanteur s'exerçant en sens inverse sur le disque.

L'angle α dont se déplace le pendule, dépend du poids de l'ensemble : fil de suspension-disque et de la surface de l'orifice.

En effet, on voit que, à l'équilibre, le pendule est soumis à deux forces :

f , force de poussée

mg , poids du pendule.

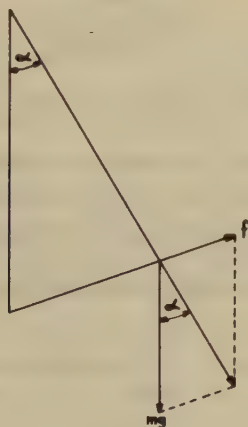


FIG. 4

La figure montre que :

$$f = mg \sin \alpha$$

et donc :

$$P \text{ (mm Hg)} = \frac{mg}{S \times 1,36} \sin \alpha$$

m étant la masse du pendule en grammes;

g l'accélération de la pesanteur, soit 980 c.g.s.;

S la surface de l'orifice en centimètres carrés.

1,36 g est un coefficient permettant de passer des unités c.g.s. aux mm de Hg, la densité du mercure étant 13,6 g/cm³.

Le fil de suspension ne possède pas de couple de torsion. Celui-ci est éliminé en prenant soin, avant toute expérience, de mettre le disque parallèle à l'orifice.

$$P \text{ (mm Hg)} = \frac{mg}{S \times 1,36} \sin \alpha = \frac{m}{1,36 S} \sin \alpha$$

m = masse du pendule en grammes, est déterminée par pesée sur une balance donnant 1/10^e de milligramme.

$S = \frac{\pi D^2}{4}$ le diamètre D de l'orifice a été mesuré avec précision avant la construction de l'appareil.

Il nous faut donc mesurer l'angle α .

b) Mesure de l'angle α

L'appareil est solidaire d'un miroir plan sur lequel tombe un faisceau lumineux issu d'une lampe. Une lentille de 1 dioptrie permet de former l'image du filament de la lampe sur une règle graduée située à une distance D exactement mesurée qui est de l'ordre de 60 cm pour nos mesures.

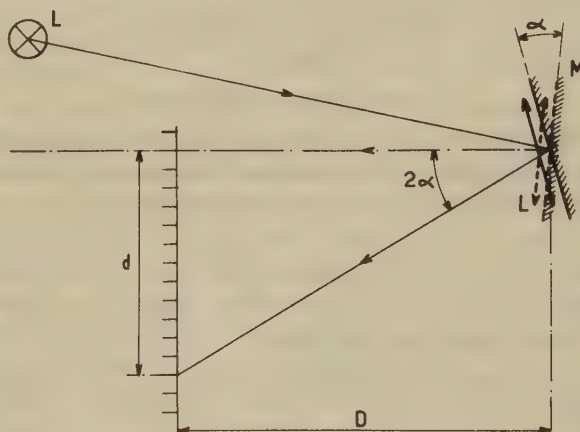


FIG. 5

La lentille est placée contre le miroir et l'ensemble miroir plan-lentille fonctionne comme un miroir concave.

Quand l'appareil tourne d'un angle α , le rayon réfléchi tourne d'un angle 2α .

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{d}{D}$$

La mesure de d nous donne $\operatorname{tg} 2\alpha$, d'où 2α , α et enfin $\sin \alpha$.

c) Domaine de pression couvert par l'appareil

Nous avons vu que la pression P est donnée par la formule :

$$P \text{ (mm Hg)} = \frac{m}{S \times 1,36} \sin \alpha$$

Pour agir sur la pression, on peut donc agir sur deux facteurs :

- la surface de l'orifice;
- la masse du pendule.

La surface du trou ayant été fixée une fois pour toutes lors de la construction de l'appareil, il ne nous reste comme possibilité, que l'action sur le poids du pendule. Donc en prenant des disques de poids différents, on peut atteindre toute une gamme de pressions. Le trou ayant 1,5 cm de diamètre, on a :

$$P \text{ (mm Hg)} = \frac{4 m \sin \alpha}{1,5 \times 1,5 \times \pi} = \frac{m \sin \alpha}{1,766}$$

Nous avons utilisé trois disques nous donnant les pressions suivantes :

Disque 1 $m_1 g = 0,0440 \text{ gr}$
 $P \text{ (mm Hg)} = 0,01832 \sin \alpha$

Disque 2 $m_2 g = 0,4465 \text{ gr}$
 $P \text{ (mm Hg)} = 0,1858 \sin \alpha$

Disque 3 $m_3 g = 1,6000 \text{ gr}$
 $P \text{ (mm Hg)} = 0,666 \sin \alpha$

Chacun de ces disques nous permet de couvrir une gamme de pression. Nous avons vu que pour atteindre $\sin \alpha$ nous mesurons $\operatorname{tg} 2\alpha$.

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{d}{D}$$

D étant de l'ordre de 60 cm.

Des mesures précises peuvent être faites entre :

- $d = 2 \text{ cm}$ valeur minimum;
- $d = 20 \text{ cm}$ valeur maximum.

En effet, pour $d < 2 \text{ cm}$, l'erreur sur la mesure de d devient importante : elle est supérieure à 2,5 %. D'ailleurs, les mesures faites

pour $d = 2 \text{ cm}$ avec l'un des 3 disques peuvent être vérifiées avec le disque de poids inférieur qui donne alors $d > 10 \text{ cm}$.

Pour $d > 20 \text{ cm}$, la suspension de l'appareil ne permet pas de le tourner d'un angle aussi grand et l'image du filament de la lampe n'est plus très net. On a donc :

P. mm Hg	Pression minimum $d = 2 \text{ cm}$	Pression maximum $d = 20 \text{ cm}$
$0,01832 \sin \alpha$	3×10^{-4}	3×10^{-3}
$0,1858 \sin \alpha$	3×10^{-3}	3×10^{-2}
$0,666 \sin \alpha$	10^{-2}	10^{-1}

Nous pouvons donc mesurer des tensions de vapeur allant de :

$$3 \times 10^{-4} \text{ à } 10^{-1} \text{ mm de Hg.}$$

d) Calcul d'erreur

— Erreur sur la pression.

Nous avons :

$$P = \frac{mg \sin \alpha}{S}$$

donc :

$$\frac{dP}{P} = \frac{d(mg)}{mg} + \frac{d(\alpha)}{\alpha} + \frac{dS}{S}$$

$$1) \frac{mg}{d(mg)}$$

Nous utilisons trois disques de poids différents :

disque 1 $m_1 g = 0,0440 \text{ gr}$

disque 2 $m_2 g = 0,4465 \text{ gr}$

disque 3 $m_3 g = 1,6000 \text{ gr}$

pesés sur une balance donnant 0,1 milligramme.

$$\frac{d(m_1 g)}{m_1 g} = \frac{1}{440} \approx 0,25 \%$$

$$\frac{d(m_2 g)}{m_2 g} = \frac{1}{4465}, \text{ donc négligeable}$$

$$\frac{d(m_3 g)}{m_3 g} = \frac{1}{16000}, \text{ donc négligeable}$$

$$2) \frac{d(\alpha)}{\alpha}$$

L'erreur sur α provient de la mesure de $\operatorname{tg} 2\alpha$:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{d}{D}$$

$D = 600$ mm à 2 mm près;

d variant de 20 mm à 200 mm est connu à 1 mm près.

$$3) \frac{dS}{S}$$

$$\frac{dS}{S} = \frac{d(\pi R^2)}{\pi R^2} = 2 \frac{dR}{R}$$

Le rayon de l'orifice 7,5 mm a été mesuré à 0,03 mm près.

$$\frac{2 dR}{R} = \frac{2 \times 0,03}{7,50} = 0,8 \%$$

Nous avons donc pour différentes mesures :

Poids du disque	Pressions en mm Hg	d. en mm	$\frac{dP}{P}$
0,0440 gr	2×10^{-4}	15	8,0 %
	5×10^{-4}	35	4,4 %
	10^{-3}	100	2,3 %
0,4465 gr	7×10^{-3}	45	3,2 %
	10^{-2}	75	2,5 %
1,6000 gr	2×10^{-2}	40	3,5 %
	6×10^{-2}	110	2,3 %
	10^{-1}	200	2,0 %

— Erreur sur la température.

La température est repérée avec un thermomètre au dixième de degré. L'erreur sur la température est négligeable. En effet, nous devons considérer les températures absolues qui seules ont une signification thermodynamique.

L'erreur sur la température peut être due au fait que la température lue n'est pas celle de l'équilibre. L'erreur porte alors sur la pression, car température et pression sont liées.

3° AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE L'APPAREIL

On utilise environ 15 gr de substance pour tracer les courbes de tension de vapeur allant de : 10^{-1} à 10^{-4} mm de Hg et on les récupère à la fin des mesures : les constantes physiques du corps n'ont pas varié.

Ainsi, pour l'acide tétradécanoïque, nous avons :

— Point de solidification :

avant les mesures : 53,9

après les mesures : 53,6

Les mesures sont faites en continu, mais elles sont longues, car la mise en équilibre initiale est délicate. C'est ainsi qu'une première mesure demande trois heures. Nous avons admis l'équilibre atteint, lorsque la température indiquée sur le thermomètre est restée constante pendant 15 minutes environ.

MESURES ET RÉSULTATS

A. — MESURES

Nous pouvons agir sur deux facteurs :

— la pression;

— la température.

D'après la loi des phases, si l'un des deux facteurs est donné, l'autre est déterminé :

1° De 10^{-4} à 10^{-2} mm de Hg, nous nous fixons la température.

Un vide résiduel de 10^{-4} mm de Hg est établi dans l'appareil, l'orifice étant ouvert afin d'accélérer la mise en équilibre.

Nous déterminons ensuite le zéro de la mesure en amenant le disque en contact avec l'orifice. A ce moment, l'image du filament de la lampe est sur le zéro de la règle graduée.

On chauffe la substance pour l'amener à l'équilibre. Par tâtonnements, on chauffe le disque de telle sorte qu'il n'y ait pas condensation de vapeur, car alors, le disque collerait à la paroi de l'orifice et la mesure ne serait plus possible.

On laisse l'équilibre s'établir en prenant soin de laisser l'orifice ouvert, sinon il y aurait possibilité de surpression dans le bouilleur.

On mesure la force de poussée de la vapeur en ramenant l'appareil contre le disque. On refait cette opération plusieurs fois, à quelques minutes d'intervalle, pour être sûr d'avoir atteint l'équilibre. En général, la concordance des lectures de d est satisfaisante.

Par exemple, pour l'acide dodécanoïque à 95° :

$$d \left\{ \begin{array}{l} 15,9 \\ 16,2 \\ 16,3 \\ 16,2 \\ 16,2 \end{array} \right.$$

La première mesure n'était pas faite à l'équilibre. Les 5 mesures ont été prises en 10 minutes. On a :

$$d = 16,2 \text{ cm} \pm 0,1.$$

De même à 77° :

$$d \begin{cases} 7,2 \\ 7,0 \\ 7,3 \\ 7,3 \end{cases}$$

$$d = 7,2 \pm 0,1 \text{ cm.}$$

2° De 10^{-2} à 10^{-1} mm de Hg, nous nous fixons la pression à l'aide de la fuite réglable.

La chaleur est augmentée progressivement et la température reste fixe à un certain moment malgré l'apport de chaleur.

La mesure est faite comme précédemment et les mêmes précautions doivent être prises.

B. — RÉSULTATS

Nous avons mesuré les points d'ébullition de 10^{-4} à 10^{-1} mm de Hg, et donnons dans des tableaux le résultat de nos mesures.

A partir de celles-ci, nous avons tracé les courbes :

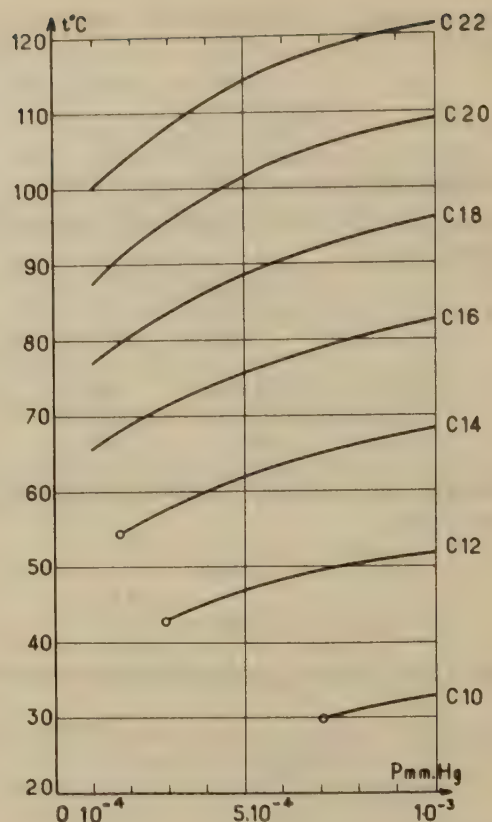


FIG. 6. — Températures d'ébullition des acides gras en fonction de la pression : 10^{-4} à 10^{-3} mm Hg.

ACIDES GRAS

A. octanoïque		A. décanoïque		A. dodécanoïque		A. tétradécanoïque		A. hexadécanoïque		A. octadécanoïque		A. eicosanoïque		A. docosanoïque	
P mm Hg	t°C	P mm Hg	t°C	P mm Hg	t°C	P mm Hg	t°C	P mm Hg	t°C	P mm Hg	t°C	P mm Hg	t°C	P mm Hg	t°C
0,002 20	20,0	0,001 50	36,5	0,000 502	47,1	0,000 210	55,0	0,000 150	66,8	0,000 100	76,5	0,000 1	88,0	0,000 1	100,0
0,002 90	23,0	0,001 70	36,5	0,000 700	48,2	0,000 300	58,2	0,000 260	70,2						
0,003 60	25,0	0,002 30	39,1	0,001 000	52,0	0,000 450	61,8	0,000 500	76,2	0,000 130	77,5	0,000 155	91,0	0,000 245	107,0
0,004 10	25,8	0,002 80	41,0			0,000 630	64,4	0,000 650	78,5	0,000 300	83,7	0,000 330	97,3	0,000 252	107,6
0,005 40	28,0	0,004 50	45,1	0,002 20	58,0	0,001 000	68,0	0,000 860	81,2	0,000 360	86,0	0,000 370	98,3	0,000 327	110,0
0,006 31	29,2	0,006 30	48,5	0,004 42	64,5			0,001 000	82,5	0,000 490	89,3	0,000 450	100,8	0,000 416	113,0
0,007 00	30,0	0,007 41	49,9	0,005 15	66,2	0,002 90	77,0			0,000 581	91,0	0,000 595	103,8	0,000 495	115,0
0,008 70	32,0	0,009 60	51,6	0,008 20	70,4	0,003 20	77,8	0,002 30	89,5	0,000 640	92,0	0,000 710	106,2	0,000 561	116,8
0,010 00	32,5	0,010 00	51,8	0,009 20	71,5	0,005 75	84,0	0,004 00	95,2	0,001 000	96,0	0,000 905	108,2	0,000 619	117,8
				0,010 00	72,0	0,008 75	88,5	0,005 50	98,7			0,001 000	109,0	0,000 678	118,8
						0,010 00	89,5	0,007 00	101,0	0,002 20	102,6			0,000 772	120,4
0,023 5	40,5	0,022 6	61,0					0,009 50	104,4	0,002 90	105,0	0,002 30	118,0	0,001 000	122,0
0,031 4	44,2	0,031 0	65,2	0,019 2	79,5			0,010 00	104,8	0,005 75	113,0	0,002 83	121,6		
0,043 0	48,0	0,050 0	71,2	0,027 7	84,0	0,025 0	98,2			0,007 45	116,0	0,005 95	130,6	0,001 75	127,2
0,062 8	52,5	0,060 0	73,4	0,050 0	91,0	0,041 5	104,6			0,008 00	116,5	0,007 75	133,0	0,002 05	129,0
0,070 6	53,5	0,082 5	77,2	0,063 1	93,8	0,058 3	109,6	0,012 5	107,4	0,010 00	119,0	0,010 00	135,0	0,003 36	136,2
0,087 5	56,2	0,100 0	79,0	0,078 0	96,0	0,070 5	112,7	0,018 6	111,2					0,005 26	142,0
0,100 0	57,5			0,100 0	98,0	0,076 5	114,2	0,024 7	115,0					0,006 14	144,0
						0,100 0	116,5	0,044 5	122,0	0,020 0	127,0	0,015 5	139,0	0,008 04	146,4
								0,065 0	127,4	0,033 0	133,5	0,029 0	148,0	0,010 00	148,0
								0,083 5	130,0	0,041 4	137,0	0,041 5	152,8		
								0,100 0	132,0	0,059 6	141,8				
										0,062 0	142,4				
										0,071 2	144,2				
										0,100 0	148,0				

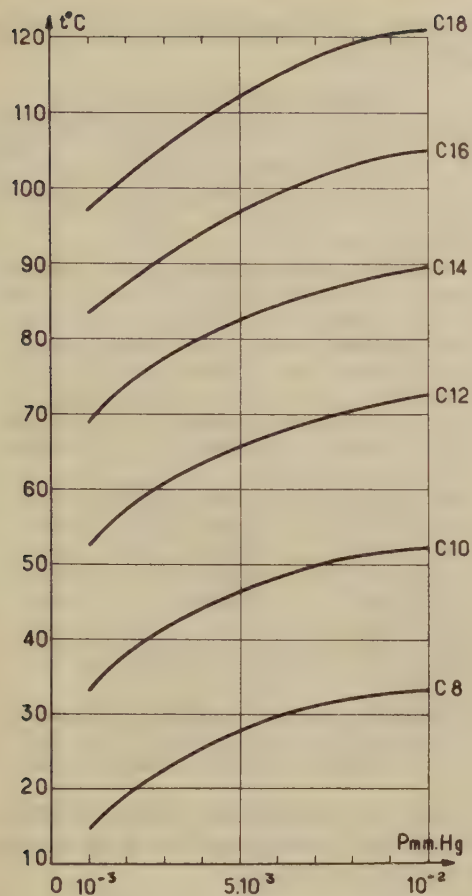


FIG. 7. — Températures d'ébullition des acides gras en fonction de la pression : 10^{-3} à 10^{-2} mm Hg.

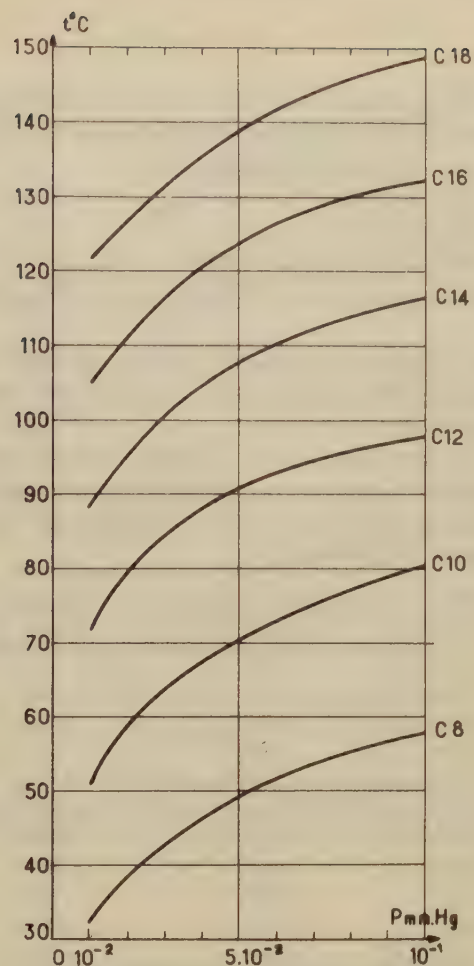


FIG. 8. — Températures d'ébullition des acides gras en fonction de la pression : 10^{-2} à 10^{-1} mm Hg.

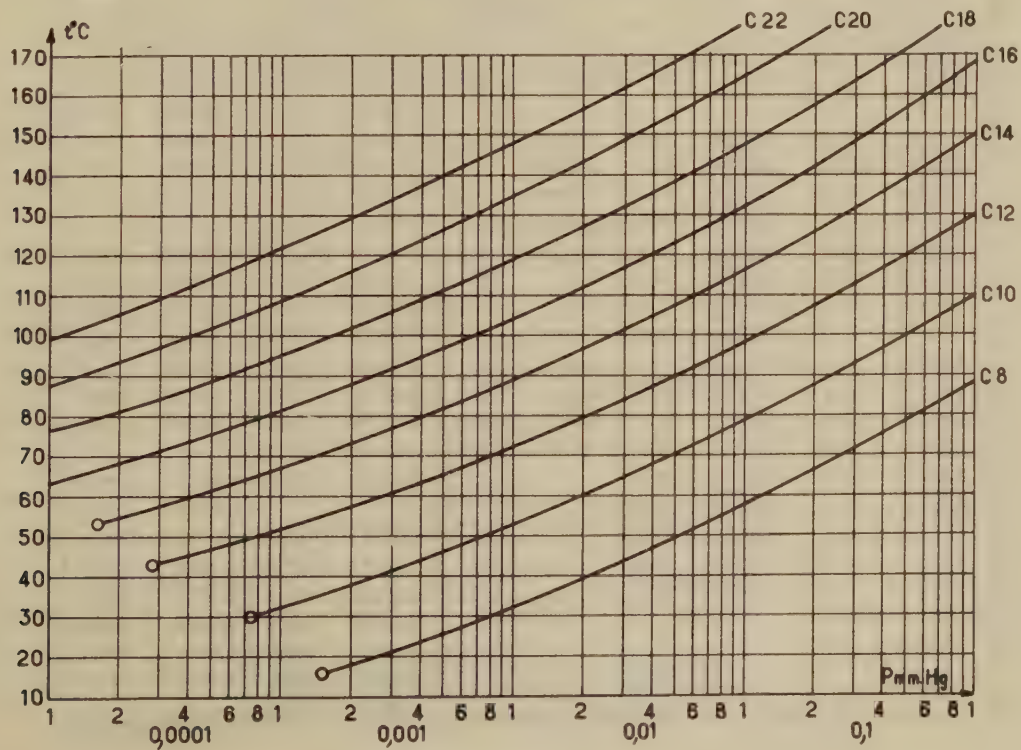


FIG. 9. — Acides gras.

1° Températures d'ébullition en fonction de la pression en prenant 3 échelles d'unités pour les trois domaines de pression :

- 10^{-4} à 10^{-3}
- 10^{-3} à 10^{-2}
- 10^{-2} à 10^{-1} mm de Hg

2° Températures d'ébullition en fonction de $\log p$.

Les points portés pour 1 mm de Hg ont été extrapolés au moyen de la courbe : température d'ébullition - $\log p$.

Il est intéressant de comparer nos résultats (expérimentaux) et les résultats (extrapolés) de Jantzen et Erdmann [2]; pour l'acide tétradécanoïque, on obtient :

P mm Hg	Températures de Jantzen et Erdmann °C.	Températures obtenues °C.
0,0002	53,8	54,8
0,0005	61,4	62,8
0,001	68	68
0,002	74,10	74
0,005	82,7	82,5
0,01	89,6	89,5
0,02	97	96,5
0,04	104,9	104,5
0,06	109,7	110
0,08	113,3	113,8
0,1	116,1	116,5

Les résultats sont concordants. L'écart maximum est de 1,4° C.

ESTERS MÉTHyliQUES

Octadécanoate de méthyle		Hexadécanoate de méthyle		Tétradécanoate de méthyle		Dodécanoate de méthyle	
P mm Hg	t° C	P mm Hg	t° C	P mm Hg	t° C	P mm Hg	t° C
0,000 147	54,0	0,000 110	36,4	0,001	34	0,001	14
0,000 397	61,0	0,000 150	38,0				
0,000 502	63,1	0,000 270	42,5	0,001 34	35,8	0,001 65	18,2
0,000 560	64,4	0,000 465	46,9	0,002 23	39,5	0,001 90	19,2
0,000 768	67,5	0,000 550	49,2	0,002 97	42,7	0,002 10	20,8
0,001 000	69,0	0,000 750	52,4	0,004 30	46,6	0,003 25	24,5
		0,001 000	53,5	0,005 50	49,0	0,004 75	27,5
0,002 30	75,3			0,006 99	51,3	0,006 75	30,5
0,003 63	79,3	0,002 02	59,0	0,008 77	53,1	0,008 000	32,0
0,004 49	82,3	0,002 90	62,9	0,010 00	54,5	0,010 00	34,0
0,005 80	85,2	0,004 54	67,5				
0,006 33	86,0	0,006 00	70,5	0,013 1	56,1	0,020 0	41,0
0,008 56	89,6	0,008 10	73,6	0,016 5	59,1	0,032 0	46,0
0,010 00	91,0	0,010 00	74,2	0,022 0	62,9	0,040 2	48,6
				0,035 6	69,4	0,049 1	50,0
0,021 0	99,8	0,021 8	83,8	0,044 2	72,5	0,067 5	55,0
0,033 0	106,0	0,040 7	91,0	0,062 7	76,2	0,100 0	59,5
0,048 0	111,5	0,060 6	97,0	0,100 0	81,5		
0,068 8	117,0	0,100 0	101,8				
0,100 0	120,0						

POINTS PARTICULIERS

Nous avons extrapolé nos courbes jusqu'aux points triples qui pratiquement sont confondus avec les points de fusion.

ALCOOLS GRAS

Décanol		Dodécanol		Tétradécanol		Héxadécanol		Octadécanol	
P mm Hg	t° C	P mm Hg	t° C	P mm Hg	t° C	P mm Hg	t° C	P mm Hg	t° C
0,001	7	0,001	27	0,001	44,5	0,000 350	49,5	0,000 210	58,6
						0,000 500	52,2	0,000 280	60,2
0,002 00	11,0	0,002 00	31,0	0,002 95	50,0	0,000 681	54,0	0,000 350	62,2
0,002 75	13,0	0,002 96	34,2	0,004 95	55,5	0,000 900	56,0	0,000 700	67,5
0,004 02	15,6	0,003 97	36,5	0,007 50	59,5	0,001 000	57,5	0,001 000	71,0
0,006 00	18,6	0,004 57	38,0	0,009 00	61,0				
0,008 10	20,6	0,005 38	39,0	0,010 00	61,5	0,001 98	61,8	0,001 80	76,2
0,008 90	21,3	0,006 80	40,8			0,003 80	68,0	0,002 88	79,4
0,010 00	22,0	0,008 00	41,9	0,026 5	70,2	0,004 68	70,2	0,003 54	81,9
		0,010 00	43,5	0,040 5	75,4	0,005 26	71,4	0,004 15	83,8
0,020 0	27,0			0,060 0	80,2	0,006 00	73,1	0,006 15	88,4
0,035 1	32,2	0,011 8	44,3	0,082 0	83,5	0,007 30	75,4	0,007 20	92,0
0,050 5	35,7	0,021 7	49,3	0,100 0	85,0	0,008 30	76,4	0,010 00	94,5
0,059 0	36,8	0,032 3	52,8			0,009 57	77,5		
0,080 0	40,0	0,033 8	53,2			0,010 00	78,0	0,013 7	99,2
0,100 0	42,0	0,056 4	58,4					0,019 5	102,0
		0,080 0	63,3			0,026 8	87,0	0,031 7	108,6
		0,100 0	64,0			0,033 5	89,4	0,039 4	109,8
						0,042 8	92,4	0,041 6	111,6
						0,059 6	96,4	0,070 0	118,0
						0,079 3	100,0	0,082 5	120,0
						0,085 2	101,2	0,100 0	121,4
						0,100 0	102,8		

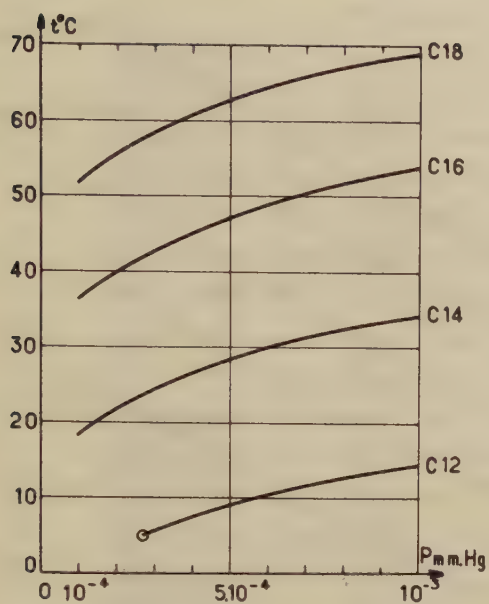


FIG. 10. — Températures d'ébullition des esters méthyliques des acides gras en fonction de la pression : 10^{-4} à 10^{-3} mm Hg.

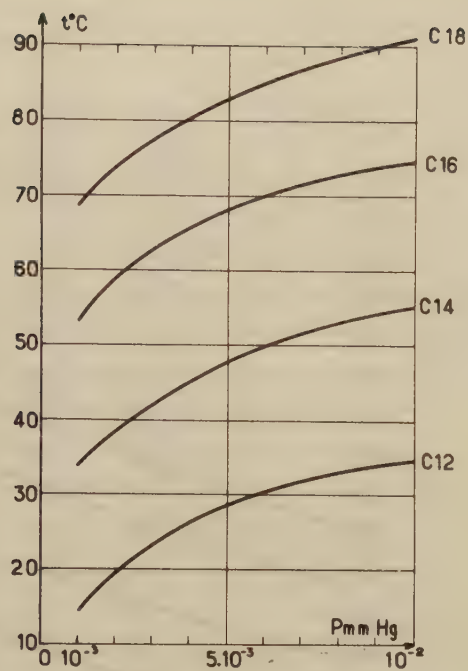


FIG. 11. — Températures d'ébullition des esters méthyliques des acides gras en fonction de la pression : 10^{-3} à 10^{-2} mm Hg.

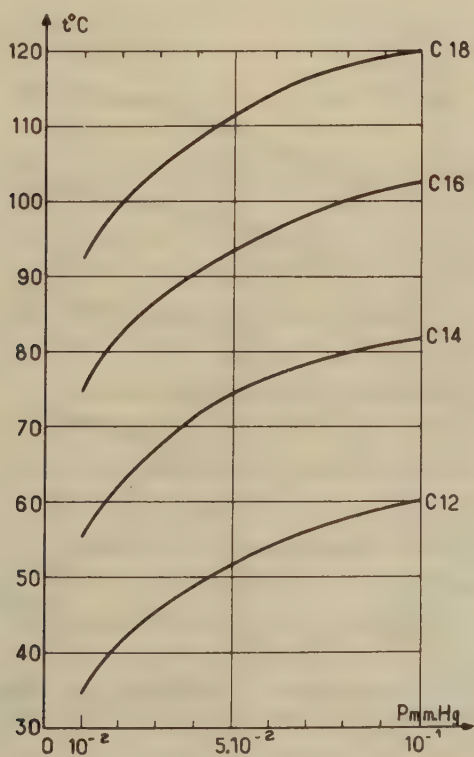


FIG. 12. — Températures d'ébullition des esters méthyliques des acides gras en fonction de la pression : 10^{-2} à 10^{-1} mm Hg.

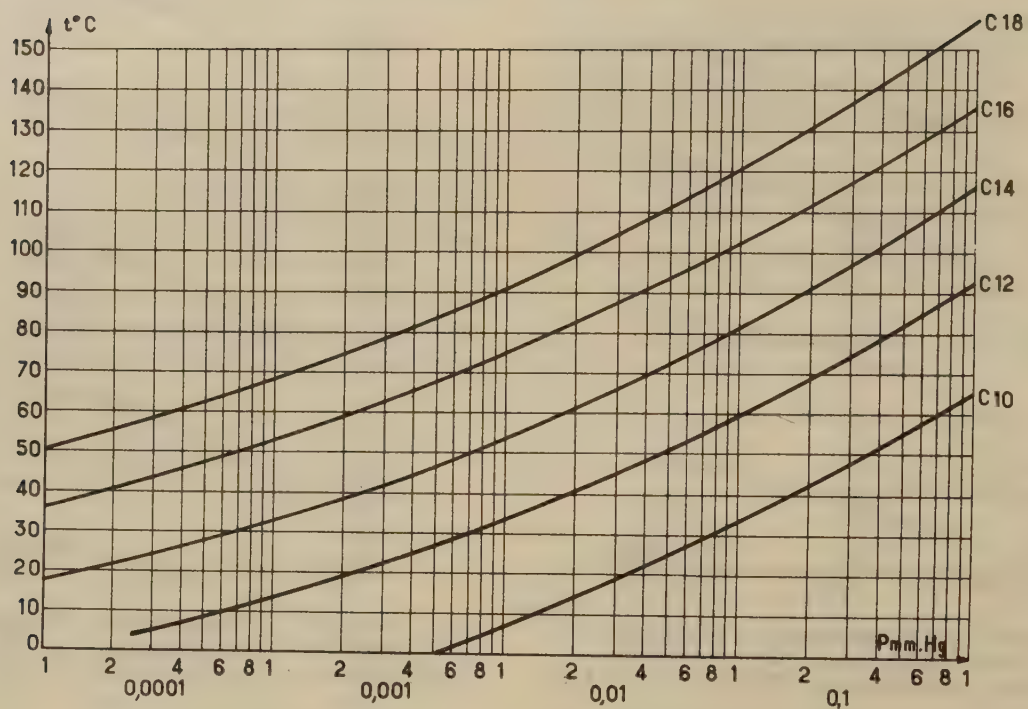


FIG. 13. — Esters méthyliques des acides gras.

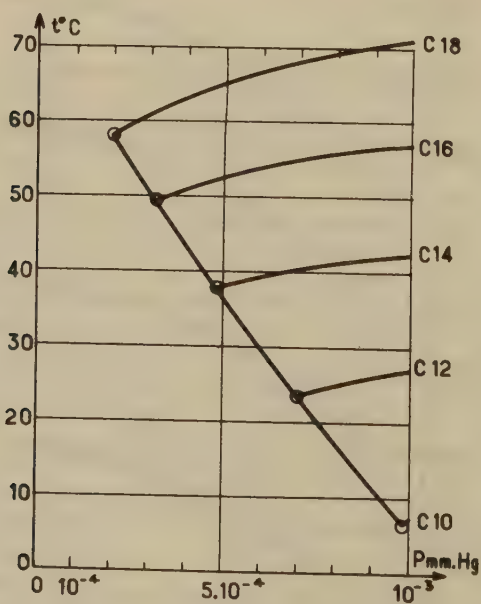


FIG. 14. — Températures d'ébullition des alcools gras en fonction de la pression : 10^{-4} à 10^{-3} mm Hg.

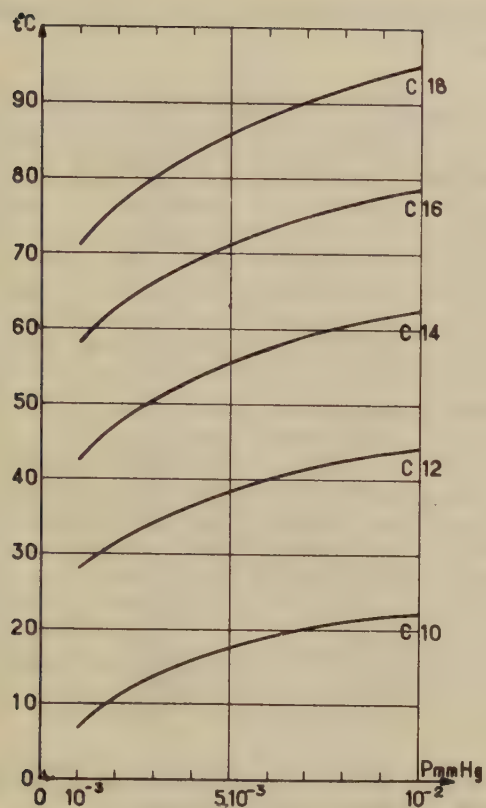


FIG. 15.

Températures d'ébullition des alcools gras
en fonction de la pression : 10^{-3} à 10^{-2} mm Hg.

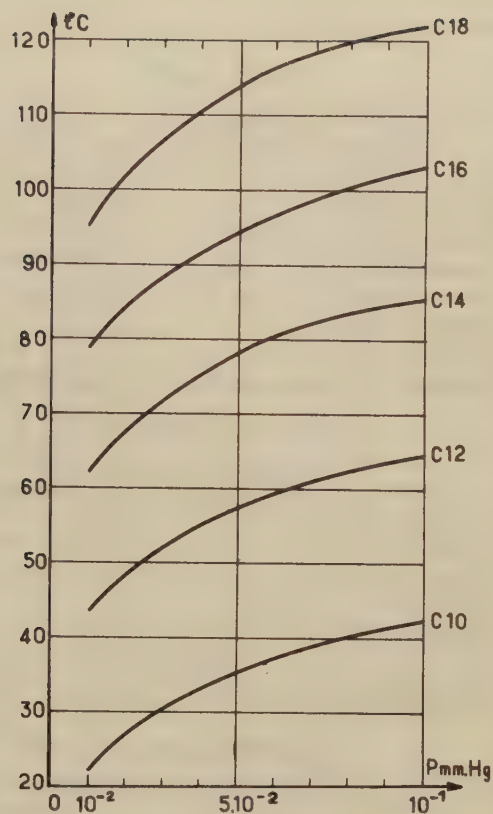


FIG. 16.

Températures d'ébullition des alcools gras
en fonction de la pression : 10^{-2} à 10^{-1} mm Hg.

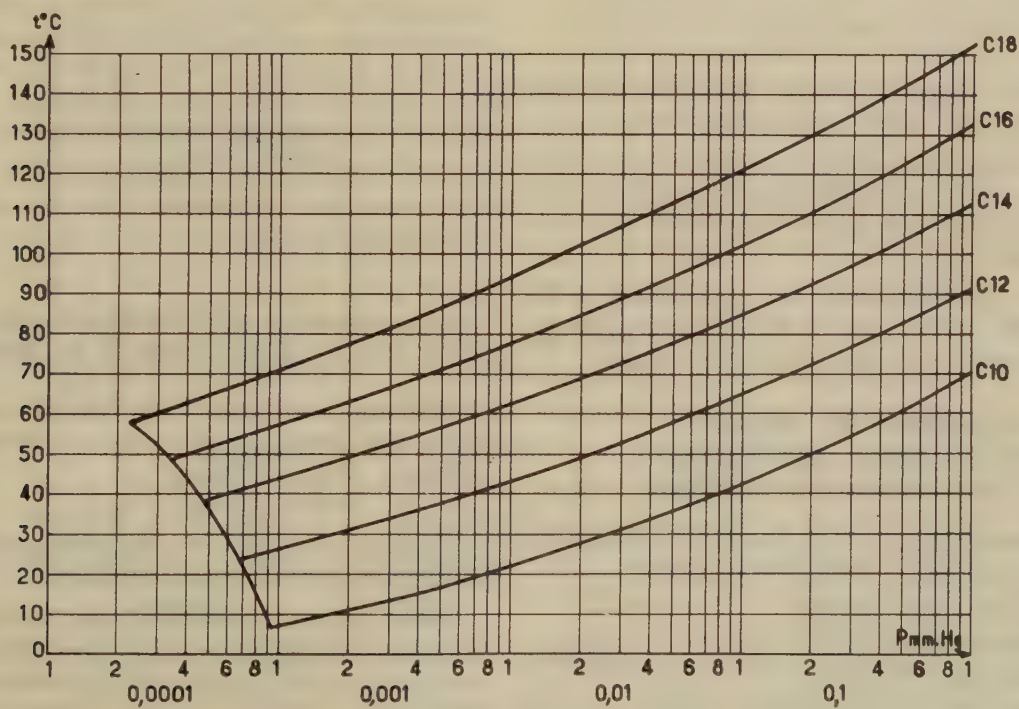


FIG. 17. — Alcools gras.

Nous avons obtenu :

ACIDES GRAS

Acides	Température du point triple °C.	P mm Hg
Docosanoïque	79,7	$6,7 \times 10^{-6}$
Eicosanoïque	74,1	$1,5 \times 10^{-5}$
Octadécanoïque	68,7	$3,2 \times 10^{-5}$
Hexadécanoïque	61,9	$6,2 \times 10^{-5}$
Tétradécanoïque	53,9	$1,6 \times 10^{-4}$
Dodécanoïque	43,3	$2,9 \times 10^{-4}$
Décanoïque	30,8	$7,3 \times 10^{-4}$
Octanoïque	16,1	$1,6 \times 10^{-3}$

ESTERS MÉTHyliques

Esters	Température du point triple °C.	P mm Hg
Octadécanoate de méthyle	37,4	4×10^{-6}
Hexadécanoate de méthyle	28,7	3×10^{-5}
Tétradécanoate de méthyle	17,9	1×10^{-4}
Dodécanoate de méthyle	4,9	$2,5 \times 10^{-4}$

ALCOOLS GRAS

Alcools	Température du point triple °C.	P mm Hg
Octadécanol	57,8	$2,2 \times 10^{-4}$
Hexadécanol	49,5	$3,3 \times 10^{-4}$
Tétradécanol	38,2	$4,8 \times 10^{-4}$
Dodécanol	23,8	$7,2 \times 10^{-4}$
Décanol	6,5	9×10^{-4}

La figure suivante donne les courbes des points triples en fonction de la pression.

Nous remarquons que les courbes des acides gras et des esters méthyliques sont sensiblement parallèles, tandis que celle des alcools est nettement différente.

Ceci est probablement dû à l'analogie de structure des acides et de leurs esters, tandis que les alcools s'en distinguent nettement.

TENSIONS DE VAPEUR DE LA SÉRIE DES ESTERS A 20 ATOMES DE CARBONE

Nous avons comparé les courbes d'ébullition de 3 esters de même poids moléculaire :

l'octadécanoate d'éthyle	P.S. = 31,3
l'éthanoate d'octodécyle	P.S. = 30,3
le décanoate de décyle	P.S. = 7,5

Ces esters ont été préparés à l'état pur au laboratoire pour d'autres travaux.

Nous avons obtenu les points expérimentaux suivants :

Octadécanoate d'éthyle		Ethanoate d'octodécyle		Décanoate de décyle	
P mm Hg	t °C	P mm Hg	t °C	P mm Hg	t °C
0,001	68,0	0,001	68,0	0,001	68,0
0,001 99	74,6	0,003 15	80,2	0,001 20	72,4
0,003 10	79,7	0,005 31	86,5	0,002 35	75,7
0,003 54	81,4	0,006 95	90,4	0,002 98	79,6
0,003 95	83,3	0,008 35	91,0	0,003 55	81,6
0,006 10	87,5	0,010 00	92,9	0,004 68	84,5
0,007 25	90,1			0,008 70	91,4
0,009 90	92,2	0,011 5	96,0	0,010 00	92,9
0,010 00	92,9	0,016 0	98,6		
		0,020 0	101,4	0,014 3	96,0
0,011 5	94,0	0,029 5	108,1	0,019 3	102,0
0,015 4	98,4	0,040 5	112,2	0,023 9	105,0
0,016 3	98,8	0,057 0	116,8	0,046 5	114,0
0,021 5	104,6	0,081 0	122,0	0,074 2	120,6
0,028 0	107,2	0,100 0	124,8	0,080 3	122,0
0,043 0	112,8			0,085 4	123,0
0,076 5	121,2			0,100 0	125,0
0,100 0	125,0				

Nous avons porté sur un même graphique les différents résultats expérimentaux.

Tous ces points se placent, aux erreurs d'expérience près, sur la même courbe.

Comme le laissait prévoir la loi d'additivité des points d'ébullition en fonction du nombre d'atomes de carbone et des groupements fonctionnels, les tensions de vapeur de ces isomères qui comportent les mêmes fonctions et le même nombre de carbone sont identiques [31].

Entre autres conclusions, on peut en déduire que ces corps ne peuvent pas être séparés par distillation fractionnée.

COMPARAISON DES TENSIONS DE VAPEUR DES ESTERS MÉTHyliques ET ÉTHyliques

Nous avons comparé les températures d'ébullition des esters méthyliques et éthyliques des acides : Octadécanoïque et Dodécanoïque.

Nous avons porté sur un même graphique les différents points expérimentaux.

Selon la loi d'additivité des points d'ébullition en fonction du nombre de carbone, on pouvait prévoir la position des courbes l'une par rapport à l'autre : à une même pression, le dérivé éthylique bout plus haut [31].

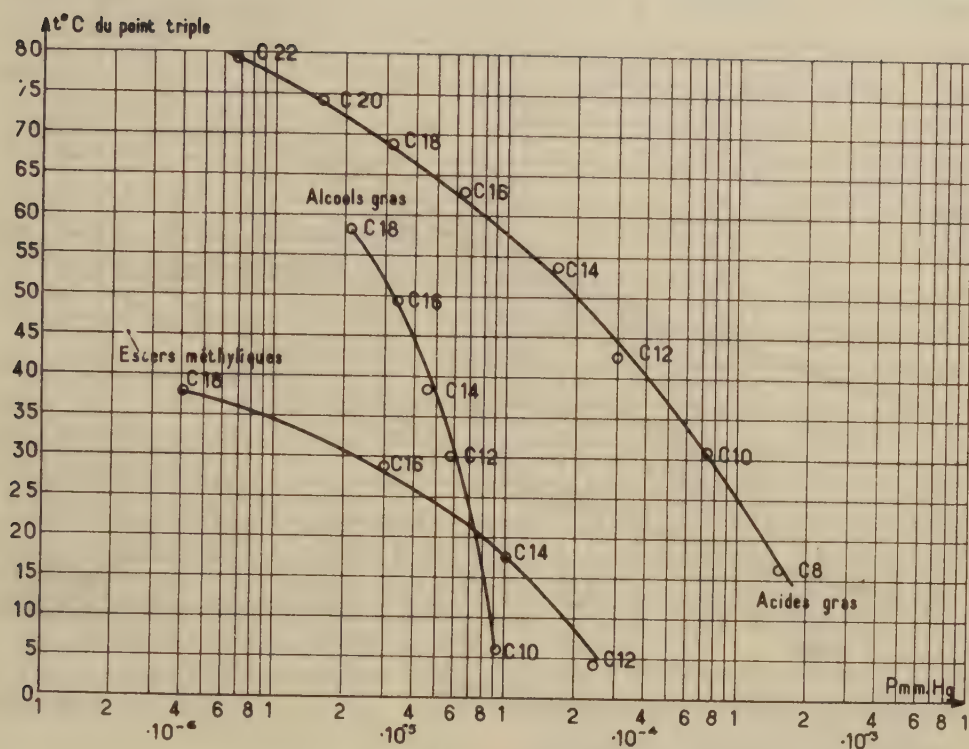


FIG. 18. — Points triples.

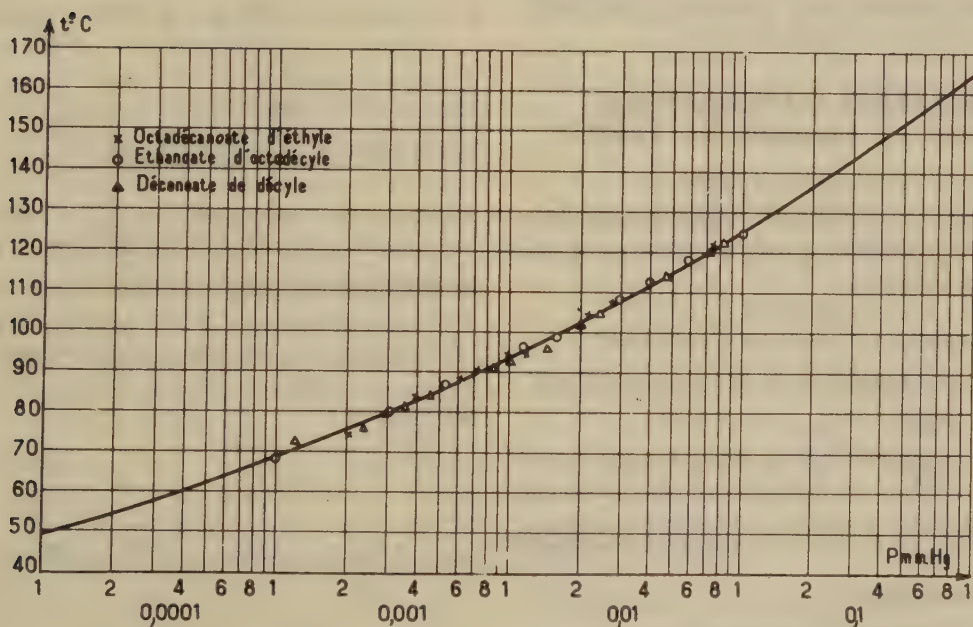


FIG. 19. — Esters à 20 atomes de carbone.

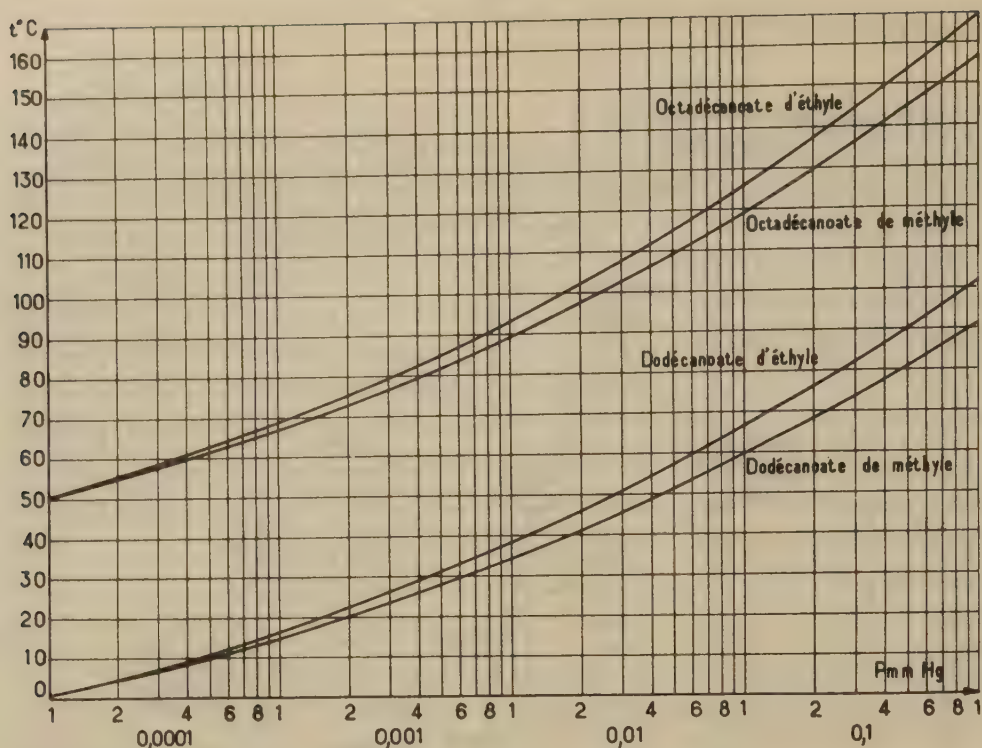


FIG. 20

Remarquons que du fait de la convergence des courbes, aux basses pressions, la séparation du mélange esters méthylique et éthylique, par distillation fractionnée, est d'autant plus difficile que la pression est plus basse.

INTERPRÉTATION MATHÉMATIQUE DES COURBES DE TENSION DE VAPEUR

A. — INTRODUCTION

On peut utiliser 3 formules pour représenter les courbes d'équilibre liquide-vapeur en fonction de la température.

1° EQUATION DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Clapeyron [16] établit la relation suivante :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{J \Delta H}{T \Delta V} \quad (a)$$

$\frac{dP}{dT}$ = variation de pression pour une variation de température;

ΔH = chaleur latente de vaporisation;

$\Delta V = V_g - V_l$ = variation de volume accompagnant la vaporisation avec :

V_g volume moléculaire du gaz;

V_l volume moléculaire du liquide;

J = équivalent mécanique de la calorie
= $4,18 \times 10^7$ ergs;

R = constante des gaz parfaits = $8,32 \times 10^7$ ergs;

$$\text{d'où : } \frac{J}{R} = \frac{1}{1,99}$$

En posant la relation [28] :

$$\Delta z = \frac{P \Delta V}{RT}$$

la relation (a) peut s'écrire :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{J}{R} \times \frac{\Delta H}{T^2} \times \frac{P}{\Delta z}$$

ou encore :

$$\frac{\frac{dP}{P}}{\frac{dT}{T^2}} = \frac{J}{R} \times \frac{\Delta H}{\Delta z}$$

$$\frac{d(\text{Log } P)}{\frac{1}{d\left(\frac{1}{T}\right)}} = \frac{J}{R} \times \frac{\Delta H}{\Delta z}$$

En assimilant la vapeur à un gaz parfait, on obtient :

$$\Delta z = \# 1$$

Donc :

$$\frac{d(\text{Log } P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{J \Delta H}{R}$$

Si l'on suppose que ΔH est constant dans le domaine de température considéré, on peut intégrer et on obtient :

$$\log P = A - \frac{B}{T} \quad \text{avec } B = \frac{\Delta H}{2,3} \times \frac{J}{R}$$

Log = Logarithmes neperiens;

log = logarithmes vulgaires.

Cette équation n'est valable que pour un domaine restreint de température. Aux très basses températures d'ébullition, on remarque des déviations systématiques entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés. Ceci est dû au fait que ΔH varie avec la température alors qu'il a été supposé constant.

2° EQUATION D'ANTOINE [25]

Elle dérive de la précédente et s'écrit :

$$\log p = A + \frac{B}{T + C}$$

où C est un terme correctif. Elle a été employée par Scott, Macmillan et Melvin [1] pour le calcul des esters méthyliques.

3° L'ÉQUATION DE DUPRÉ-RANKINE [27] convient dans un très grand intervalle de température.

En effet, on considère que ΔH est fonction de la température.

Pour l'obtenir, on applique la relation de Kirshhoff donnant la chaleur latente de vaporisation :

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = C_p \text{ vap.} - C_p \text{ liq.}$$

C_p étant la chaleur spécifique à pression constante.

D'où :

$$d(\Delta H) = (C_{pv} - C_{pl}) dT$$

En intégrant, on obtient ΔH qui est de la forme $(-aT + b)$.

Les relations :

$$\Delta H = -aT + b$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{J \Delta H}{T \Delta V} \quad (\text{relation de Clapeyron})$$

$$pv_g = RT \quad (\text{loi des gaz parfaits})$$

nous permettent d'écrire :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{J(-aT + b)}{T} \times \frac{p}{RT}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{Jb}{RT^2} dT - \frac{Ja}{R} \frac{dT}{T}$$

En intégrant :

$$\log p = -\frac{A}{T} + B - C \log T$$

Par cette formule, Osthoff et Grubb [17] ont démontré les tensions de vapeur des silicones.

De même Jantzen et Ersmann [2] ont calculé, après les avoir mesurés de 10^{-1} à 1 mm de Hg, les points d'ébullition des acides gras de 10^{-4} mm de Hg à la pression ordinaire. Ce sont leurs résultats qui figurent plus haut.

C'est cette formule que nous utilisons pour établir l'équation des différentes courbes des points d'ébullition.

B. — APPLICATION DE L'ÉQUATION DE RANKINE

1° ACIDES GRAS

$$\log p = -\frac{A}{T} + B - C \log T$$

Pour chaque acide, nous avons calculé les constantes A, B, C en partant de 3 valeurs expérimentales dont 2 (p_1 et p_2) sont prises parmi nos propres mesures.

Nous avons pris en général :

$$p_1 = 10^{-3} \text{ mm de Hg}$$

$$p_2 = 10^{-1} \text{ mm de Hg}$$

$$p_3 = 100 \text{ mm de Hg}$$

Les résultats sont les suivants :

Acides	A	B	C
Décanoïque	10 249,4	119,472	35,80
Dodécanoïque	10 931,3	121,465	36,16
Tétradécanoïque	11 315,6	122,625	36,50
Hexadécanoïque	11 928,6	125,221	37,11
Octadécanoïque	12 410,6	125,838	37,07
Eicosanoïque	12 843,0	127,227	37,40
Docosanoïque	13 496,1	129,521	37,85

Nos résultats sont donnés avec plus de précision que ne le justifie le calcul d'erreur. Mais ces décimales sont nécessaires à l'obtention d'un résultat correct, celui-ci s'exprimant en logarithmes.

Nous remarquons que C a sensiblement la même valeur pour la série des acides. Ceci sera confirmé ultérieurement par le calcul de la chaleur de vaporisation.

A titre de vérification, nous avons calculé différents points d'ébullition à partir de l'équation ainsi établie.

Acides	Pressions en mm de Hg	Températures calculées °C	Températures expérimentales °C
Décanoïque	0,001 65	37	36,6
	0,016 0	57	56,8
	0,085 0	77	77,2
Dodécanoïque	0,000 510	47	47,1
	0,005 80	67	67
	0,045 0	87	89
Tétradécanoïque	0,000 265	57	57
	0,000 287	77	77
	0,053 5	107	108,6
Hexadécanoïque	0,000 530	77	77
	0,004 70	97	96,8
	0,029 9	117	117
Octadécanoïque	0,000 407	87	87
	0,003 37	107,4	106,8
	0,008 77	117	117,5
Eicosanoïque	0,000 295	97	97
	0,002 15	117	116,8
	0,012 0	137	137,2
Docosanoïque	0,000 245	107	106,8
	0,001 65	127	126,5
	0,008 50	147	147,4

L'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est dans les plus mauvais cas de 2° C. En général, la concordance est meilleure et l'écart peut être nul.

Jantzen et Erdmann [2] ont calculé A, B, C, pour l'acide tétradécanoïque. Ils ont obtenu l'équation :

$$\log p = -\frac{8358,9}{T} + 70,1942 - 19,20 \log T$$

Il existe un très grand écart entre leurs valeurs et les nôtres. Ces auteurs n'ont pas calculé les valeurs des constantes pour d'autres acides et ils n'ont donc pas pu vérifié la constance de C pour la série homologue.

2° ESTERS MÉTHyliQUES

Esters	A	B	C
Dodécanoate de méthyle	6 230,1	57,323	15,71
Tétradécanoate de méthyle	6 811,1	60,472	16,59
Hexadécanoate de méthyle	7 304,8	62,152	17,00
Octadécanoate de méthyle	7 879,4	64,411	17,52

COMPARAISON ENTRE LES VALEURS CALCULÉES ET LES VALEURS EXPÉRIMENTALES

Dodécanoate de méthyle			Tétradécanoate de méthyle		
Pmm Hg	Tempér. calculée °C	T. expérimentale °C	Pmm Hg	Tempér. calculée °C	T. expérimentale °C
0,001 42	17	17,0	0,001 40	37	36,2
0,004 35	27	26,8	0,004 15	47	46,2
0,012 5	37	36,5	0,061 0	77	76,3

Hexadécanoate de méthyle			Octadécanoate de méthyle		
Pmm Hg	Tempér. calculée °C	T. expérimentale °C	Pmm Hg	Tempér. calculée °C	T. expérimentale °C
0,000 49	47	46,8	0,000 255	57	57,2
0,001 45	57	56,8	0,002 15	77	74,6
0,053 0	97	95,0	0,065 0	117	115,4

L'écart maximum entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est de 2° C.

3° ALCOOLS GRAS

Alcools	A	B	C
Décanol	7 888,7	90,067	26,52
Dodécanol	8 680,1	94,514	27,69
Tétradécanol	9 133,1	96,548	28,25
Hexadécanol	9 819,6	101,296	29,61
Octadécanol	10 264,1	103,111	30,07

COMPARAISON ENTRE LES VALEURS CALCULÉES ET LES VALEURS EXPÉRIMENTALES

Décanol			Dodécanol			Tétradécanol		
Pmm Hg	T. calculée °C	T. expérimentale °C	Pmm Hg	T. calculée °C	T. expérimentale °C	Pmm Hg	T. calculée °C	T. expérimentale °C
0,00375	17	15,5	0,00355	37	35,8	0,00171	47	46,5
0,0135	27	24,5	0,0120	47	45	0,00530	57	56,5
0,0375	37	33,5	0,0330	57	55	0,0250	67	66,2

Hexadécanol			Octadécanol		
Pmm Hg	Tempér. calculée °C	T. expérimentale °C	Pmm Hg	Tempér. calculée °C	T. expérimentale °C
0,00295	67	66,2	0,00190	77	77,0
0,00830	77	76,5	0,00520	87	86,7
0,0220	87	86,2	0,0120	97	96,5

4° CALCUL D'ERREUR DE A, B, C

Le calcul d'erreur sur A, B et C peut être effectué. En admettant que ces constantes sont calculées à partir des chiffres obtenus aux pressions de 10^{-3} , 10^{-1} et 100 mm, on arrive aux erreurs relatives maxima suivantes :

- pour A : 5,7 %
- pour B : 9,5 %
- pour C : 3,3 %

5° ECART ENTRE LES VALEURS CALCULÉES ET LES VALEURS EXPÉRIMENTALES

L'équation obtenue ne représente pas la courbe d'ébullition avec la même précision de 10^{-4} à 100 mm de Hg. Celle-ci est d'autant meilleure que l'intervalle considéré est plus court. Dans le cas le plus défavorable, la différence atteint 2° C.

A ce degré de précision, l'équation de Rankine peut représenter la courbe d'ébullition de 10^{-4} à 100 mm de Hg.

CALCUL DES CHALEURS DE VAPORISATION

La chaleur latente de vaporisation d'un corps est la chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse de ce corps pour le faire passer de l'état liquide à l'état vapeur à la même température.

La connaissance des chaleurs de vaporisation est nécessaire au calcul des appareils de distillation et de fractionnement.

La formule donnant la chaleur de vaporisation est reliée à l'équation des tensions de vapeur.

Nous avons vu que :

$$\frac{d(\log p)}{dT} = + \frac{J}{R} \cdot \frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\text{et } \log p = - \frac{A}{T} + B - C \log T$$

$$\text{ou } \log p = - \frac{2,30 A}{T} + 2,30 B - C \log T$$

$$d(\log p) = + 2,30 \frac{A}{T^2} dT - C \frac{dT}{T}$$

$$\frac{d(\log p)}{dT} = \frac{J}{R} \frac{\Delta H}{T^2} = 2,30 \frac{A}{T^2} - \frac{C}{T}$$

$$\frac{R}{J} \approx 2$$

Donc :

$$\Delta H = 4,60 A - 2 C T$$

Erreur sur ΔH :

$$\frac{d(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{dA}{A} + \frac{dC}{C}$$

$$\frac{d(\Delta H)}{\Delta H} = 9 \%$$

Remarquons qu'il s'agit d'une valeur maximum de l'erreur qui est en réalité bien moindre.

Nous avons ainsi calculé les chaleurs de vaporisation des acides gras, des esters méthyliques et des alcools gras à partir des constantes A et C.

1° ACIDES GRAS

Acides	Chaleurs de Vaporisation en kg-cal. par mole
Décanoïque	46,9 - 0,071 T
Dodécanoïque	50,0 - 0,072 T
Tétradécanoïque	51,7 - 0,072 T
Hexadécanoïque	54,6 - 0,073 T
Octadécanoïque	56,8 - 0,073 T
Eicosanoïque	59,1 - 0,074 T
Docosanoïque	61,7 - 0,075 T

Nous avons ainsi pour différentes températures :

Acides	t°C	ΔH	t°C	ΔH	t°C	ΔH	t°C	ΔH
Décanoïque	40	24,7	60	23,3	70	22,6	80	21,8
Dodécanoïque	40	27,5	60	26,0	70	25,3	80	24,6
Tétradécanoïque	40	29,2	70	27,1	100	24,9	120	23,5
Hexadécanoïque	70	24,2	90	27,1	120	25,5	130	24,8
Octadécanoïque	80	30,7	100	29,3	130	27,0	150	25,6
Eicosanoïque	80	32,8	100	31,3	120	29,8	150	27,6
Docosanoïque	80	35,1	100	33,6	120	32,1	150	29,9

Nous avons tracé les courbes ΔH en fonction de la température pour les différents acides. Ce sont des droites de pente C. C étant constant, ces droites sont parallèles.

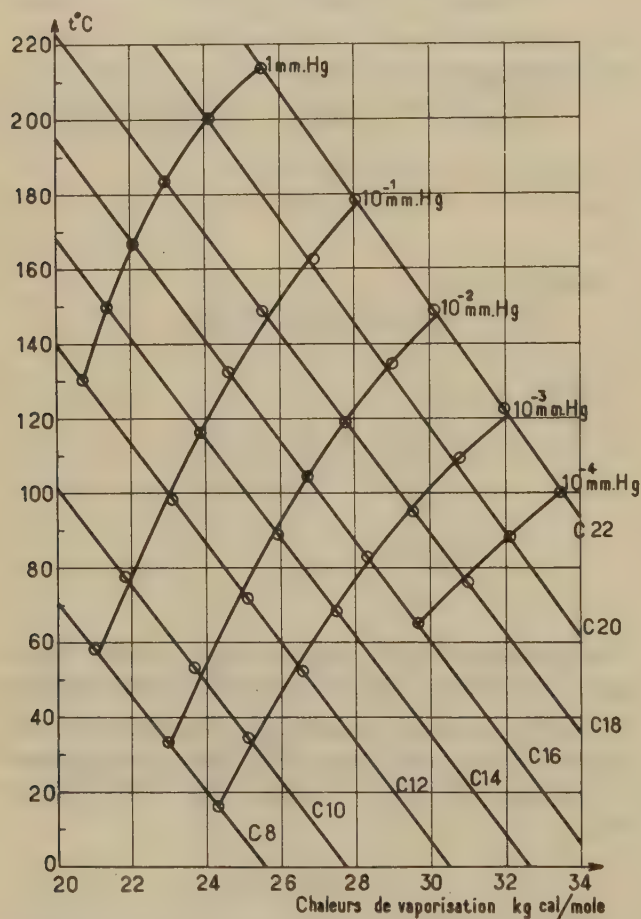


Fig. 21. — Chaleurs de vaporisation des acides gras.

Sur ces droites, nous avons relié les points à pression constante. Nous avons ainsi obtenu des courbes ΔH en fonction de la pression.

Toutes nos valeurs des chaleurs de vaporisation ont été données en kg-cal. par molécule-gramme.

Les chaleurs de vaporisation des acides gras ont été calculées par Cramer [29] pour certaines températures.

Acides	Températures °C	Résultats de Cramer	Nos résultats
Décanoïque	145	17,1	17,2
	187	17,1	13,2
	246	14,6	10,1
Dodécanoïque	164	19,4	18,5
	247	15,4	12,5
Tétradécanoïque	182	21,2	19,0
	209	19,9	17,0
	243	17,1	13,6
Hexadécanoïque	202	21,5	20,0
	244	19,5	16,9
Octadécanoïque	242	19,0	19,2

Les résultats obtenus sont assez différents.

Nous remarquons, en traçant les courbes ΔH -température à l'aide des valeurs de Cramer, que nous obtenons des droites non parallèles. D'autre part, les 3 points donnés pour les acides décanoïque et tétradécanoïque ne sont pas alignés.

2° ESTERS MÉTHyliQUES

Esters	Chaleurs de vaporisation en kg-cal. par mole
Dodécanoate de méthyle	28,50 - 0,031 T
Tétradécanoate de méthyle	31,16 - 0,033 T
Hexadécanoate de méthyle	33,42 - 0,034 T
Octadécanoate de méthyle	36,05 - 0,035 T

Calcul pour différentes températures :

Dodécanoate de méthyle		Tétradécanoate de méthyle		Hexadécanoate de méthyle		Octadécanoate de méthyle	
t°C	ΔH	t°C	ΔH	t°C	ΔH	t°C	ΔH
20	19,3	40	20,8	40	22,8	50	24,8
30	19,0	50	20,5	60	22,2	70	24,1
40	18,7	60	20,2	80	21,5	90	23,4
50	18,4	80	19,5	100	20,8	120	22,3

La droite ΔH -température du décanoate de méthyle a été extrapolée.

Scott, Melvin et MacMillan [1], par différenciation de l'équation d'Antoine, calculèrent les chaleurs de vaporisation des esters méthyliques des acides gras à 1 mm.

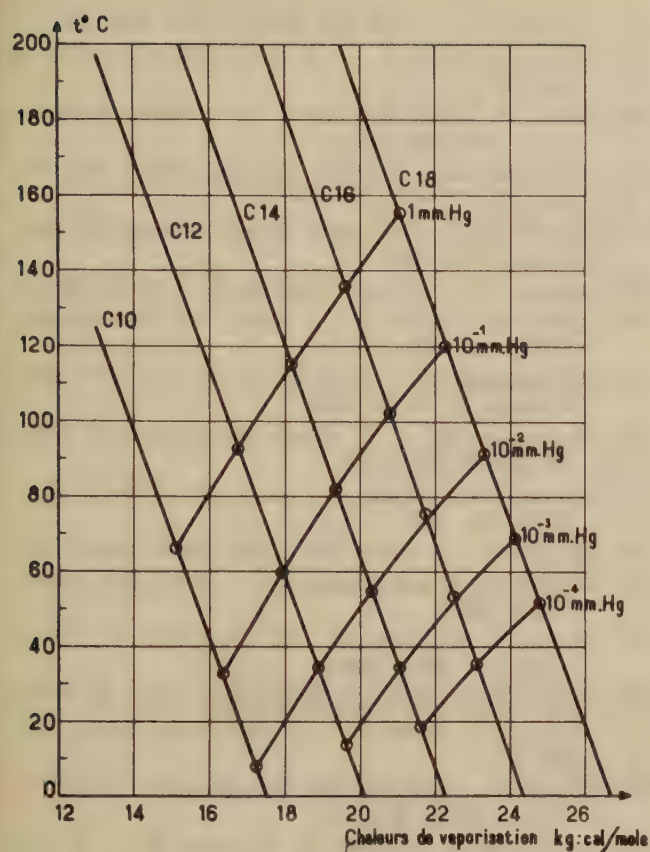


FIG. 22. — Chaleurs de vaporisation des esters méthyliques des acides gras.

Esters	Scott, Melvin, MacMillan (équation Antoine)	Nos résultats (équation Rankine)
Décanoate de méthyle	15,07	15,1
Dodécanoate de méthyle	16,57	16,8
Tétradécanoate de méthyle	17,94	18,2
Hexadécanoate de méthyle	19,16	19,7
Octadécanoate de méthyle	20,47	20,5

Nous remarquons la bonne coïncidence des résultats.

3° ALCOOLS

Alcools	Chaleurs de Vaporisation en kg-cal. par mole
Décanol	36,09 - 0,053 T
Dodécanol	39,71 - 0,055 T
Tétradécanol	41,78 - 0,056 T
Hexadécanol	44,92 - 0,059 T
Octadécanol	46,96 - 0,060 T

Calcul pour différentes températures :

Décanol		Dodécanol		Tétradécanol		Hexadécanol		Octadécanol	
t°C	ΔH	t°C	ΔH	t°C	ΔH	t°C	ΔH	t°C	ΔH
10	21,1	30	23,0	40	24,2	60	25,3	70	26,5
30	20,1	50	21,9	60	23,1	80	24,1	90	25,3
60	18,5	70	20,8	80	21,9	100	22,9	110	24,1
80	17,4	90	19,7	100	20,8	120	21,7	130	22,9

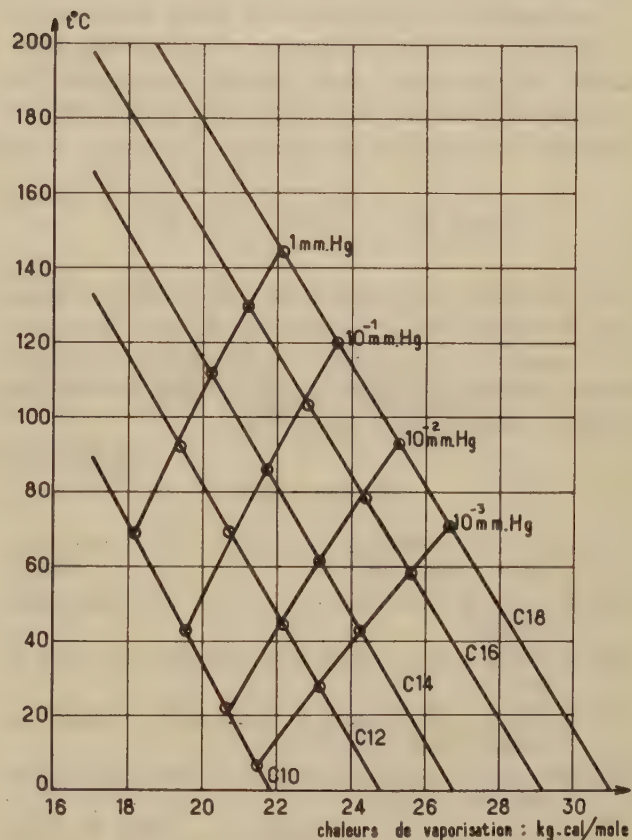


FIG. 23. — Chaleurs de vaporisation des alcools gras.

CONCLUSION

Le but de ce travail a été d'établir les courbes de tension de vapeur d'un certain nombre de substances de la chimie des corps gras dans un domaine de pressions allant de 10^{-4} à 10^{-1} mm de Hg, courbes non encore déterminées expérimentalement. Nos résultats recoupent certaines données de la littérature, en particulier à 10^{-1} mm de Hg.

Nous avons ainsi étudié les séries homologues des acides gras, de leurs esters méthyliques et des alcools gras. Une comparaison entre certains esters méthyliques et éthyliques du même

acide nous a permis de remarquer que ceux-ci ne peuvent être séparés que sous des pressions plus élevées. Aux basses pressions, les deux courbes sont confondues.

Une étude de plusieurs esters dont la chaîne comporte 20 atomes de carbone a donné des résultats identiques quant aux tensions de vapeur : on ne peut donc pas séparer par distillation ces corps de même poids moléculaire.

Les mesures expérimentales nous ont permis d'atteindre un certain nombre de résultats théoriques. Nous avons ainsi établi l'équation des courbes de tensions de vapeur en appliquant la formule de Rankine :

$$\log p = -\frac{A}{T} + B - C \log T$$

En dérivant cette équation, on obtient l'équation des chaleurs de vaporisation d'où les courbes température - chaleur de vaporisation. Nous avons remarqué que ces courbes sont des droites sensiblement parallèles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SCOTT T., MACMILLAN D., MELVIN E. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 173.
- [2] JANTZEN E., ERDMANN W. — *Fette u. Seifen*, 1952, **54**, 197.
- [3] HICKMANN K. — *Rev. Sci. Instruments*, 1934, **5**, 161.
- [4] HICKMANN K., HECKER J., EMBREE N. — *Ing. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1937, **9**, 264.
- [5] VERHOEK F., MARSHALL A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2737.
- [6] MENZIES A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 2218.
- [7] KNUDEN M. — *Ann. der Phys.*, 1909, **29**, 179.
- [8] KNUDEN M. — *Ann. der Phys.*, 1909, **28**, 999.
- [9] SWAN T., MACK E. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 2112.
- [10] SMALL P., SMALL K., COWAY P. — *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 810.
- [11] UBBEHOLDE A. — *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 282.
- [12] VOLMER M. — *Z. Physik Chem. Bodenstein Festband*, 1931, 863.
- [13] BALSON E. — *Trans. Faraday Soc.*, 1947, **43**, 54.
- [14] KAPFF S., JACOBS P. — *Rev. Sci. Instruments*, 1947, **18**, 581.
- [15] WEISSBERGER A. — *Technic of Organic chemistry*, Volume IV, 1949, 545.
- [16] CLAPEYRON B. — *J. Ecole polytechnique*, 1834, **14**, n° 23, 153.
- [17] OSTHOFF P., GRUBB W. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 399.
- [18] MULLER A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, **124 A**, 317.
- [19] PAQUOT C., DURRENBERGER L. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 402.
- [20] *Synthèses Organiques*, vol. collectif II, Trad. française 1949, 250.
- [21] BLEYBERG W., ULRICH H. — *Ber.*, 1931, **64**, 2504.
- [22] FRANCIS F., PIPER S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 577.
- [23] HOERR C., HARWOOD H., RALSTON A. — *J. Org. Chem.*, 1944, **9**, 267.
- [24] ALTHOUSE P., HUNTER G., TRIEBOLD H. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1947, **24**, 257.
- [25] ANTOINE C. — *C.R.*, 1888, **107**, 836.
- [26] PAQUOT C., PETIT J. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 139.
- [27] RANKINE W. — *Edinburgh New-Phil J.*, 1849, **94**, 235.
- [28] THOMSON G. — *Chem. Rev.*, 1946, **38**, 1.
- [29] CRAMER J. — *Rec. Trav. Chim.*, 1943, **62**, 606.
- [30] PAQUOT C. — *Oléagineux*, 1950, **5**, 644.
- [31] KMNEY C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **60**, 3032.
- KMNEY C. — *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 559.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ENTHALPIE DE FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Vu et approuvé :

Paris, le 9 Novembre 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÈRES

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ENTHALPIE DE FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Vu et approuvé :
Paris le 9 Novembre 1933
Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. PÉRÉS

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris
Jean SARRAILH

